

# ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

Том 125

МАРТ — АПРЕЛЬ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive  
in 2023

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 125, № 1

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

	Стр.
Б. Г. Авербух. Алгебраическое строение групп внутренних гомологий . . . . .	11
В. С. Виденский. Обобщения теоремы А. А. Маркова об оценке производной многочлена . . . . .	15
Э. И. Гольденгершель. О росте решений систем интегральных уравнений типа Вольтерра . . . . .	19
М. Б. Капилевич. К теоремам единственности сингулярных задач Дирихле — Неймана . . . . .	23
Г. И. Кац. Обобщенные функции на локально компактных группах и разложение регулярного представления . . . . .	27
М. Г. Крейн. Об интегральном представлении непрерывной эрмитовой indefinite функции с конечным числом отрицательных квадратов . . . . .	31
А. В. Кужель. Спектральный анализ неограниченных несамосопряженных операторов . . . . .	35
Р. М. Минц. Предельный цикл в трехмерном пространстве с одним характеристическим показателем, отличным от нуля . . . . .	38
М. Л. Расулов. Асимптотическое представление решений граничных задач с комплексным параметром для уравнений эллиптического типа . . . . .	42
З. И. Рехлицкий. Признаки ограниченности решений линейных дифференциальных уравнений с несколькими запаздываниями аргумента . . . . .	46
В. К. Саульев. О численном интегрировании уравнения теплопроводности Иштван Фенье. О теории интегральных операторов типа Вольтерра . . . . .	48
	51

#### ФИЗИКА

Э. Е. Вайнштейн, Б. И. Котляр и Г. А. Шапиро. Исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения железа в некоторых антиферромагнетиках и ферритах . . . . .	55
---	----



- А. Г. Горелик и В. В. Костарев. Радиоэхо некоторых невидимых объектов тропосферы . . . . . 5
- Л. И. Гудзенко. Малые флуктуации в существенно нелинейной автоколебательной системе . . . . . 6
- Е. С. Фрадкин. Функциональное уравнение и операторное решение для статистической суммы . . . . . 6

## ГЕОФИЗИКА

- М. А. Каллистратова. Экспериментальное исследование рассеяния звука в турбулентной атмосфере . . . . . 6

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Б. Т. Коломиец и Т. Н. Мамонтова. Внутренний фотоэффект в расплавленном халькогенидном стекле . . . . . 7

## ХИМИЯ

- Л. Г. Берг, С. Д. Громаков и И. В. Зороацкая. Ускоренный метод изучения диаграмм состояния методом термографии . . . . . 7
- Ю. А. Горин, С. Г. Соколова и А. К. Пантелеева. Выяснение роли метанола в контактном процессе получения дивинила из спирта с применением метанола, меченного радиоактивным углеродом  $C^{14}$  . . . . . 7
- Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник и К. М. Холявенко. Влияние продуктов реакции на скорость каталитического окисления этилена . . . . . 8
- Ч. В. Копецкий, В. Ш. Шехтман, Н. В. Агеев и Е. М. Савицкий. Образование  $\sigma$ -фаз в системах рений — марганец и рений — железо . . . . . 8
- Н. К. Кочетков, Б. П. Готтих, В. Г. Винокуров и Р. М. Хомутов. О конфигурации  $\beta$ -хлорвинилкетонов и стереохимии реакции кетовинилирования . . . . . 8
- Е. А. Морозова и С. М. Женодарова. Получение циклогексапептида циклоглицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицина . . . . . 9
- А. Н. Несмеянов и М. И. Рыбинская. Синтез солей 2,8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния . . . . . 9
- Д. В. Сокольский и М. С. Ержанова. О возможности продолжительной работы платино-палладиевого катализатора (1 : 3) . . . . . 10
- А. В. Топчиев, В. П. Алания и Л. И. Полтавцева. Нитрование изопентана в присутствии четыреххлористого углерода . . . . . 10

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпухин и В. Я. Шляпинтох. Хемилюминесценция в реакциях термического распада . . . . . 10
- Ю. Н. Денисов и Я. К. Трошин. Пульсирующая и спиновая детонация газовых смесей в трубах . . . . . 11
- С. С. Кабалкина. Исследование кристаллической структуры нормальных парафинов  $n-C_{30}H_{62}$  и  $n-C_{32}H_{66}$  при высоком давлении . . . . . 11
- П. В. Козлов, В. А. Кабанов и А. А. Фролова. Исследование деформации кристаллических пленок из полиэтилентерефталата . . . . . 11
- А. А. Кулиев и А. И. Розловский. Новая методика изучения адиабатического воспламенения и ее применение для хлоро-водородной смеси . . . . . 12
- А. С. Лашко. О структуре жидкого сплава AuSn . . . . . 12
- Л. А. Ловачев. Теория цепочно-теплого распространения пламени с двумя активными центрами и различными коэффициентами их диффузии . . . . . 12
- Б. И. Лосев, М. А. Троянская и Э. А. Былына. Образование гексахлорэтана при  $\gamma$ -облучении четыреххлористого углерода . . . . . 13
- Ю. Н. Любитов и В. М. Полянский. Расчет новой ячейки для измерения давления насыщенных паров металлов . . . . . 13
- И. Л. Розенфельд и Е. К. Оше. Влияние ионизирующего излучения на электрохимическую активность металлов, покрытых окисными пленками полупроводникового характера . . . . . 13
- Ст. Г. Христов. Квантовомеханические эффекты и температурная зависимость скорости электролитического выделения водорода и дейтерия . . . . . 14

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- А. И. Окунев, А. К. Кирьянов и Б. И. Сергин. Условия равновесия при взаимодействии окиси кадмия с сульфидом кадмия . . . . . 14
- А. В. Руднева. О составе и условиях образования тагировита . . . . . 14



- И. Н. Степанов. Снежный покров как один из факторов образования лессовидных мелкоземистых толщ . . . . . 153

## ГЕОЛОГИЯ

- Л. Н. Ботвинкина. О выделении диагенетической слоистости . . . . . 155  
 В. К. Гавриш. К вопросу о формировании прогибов Днепровско-Донецкой впадины в третичное время . . . . . 158  
 Э. И. Девятова. Морские межледниковые отложения бассейна р. Онеги . . . . . 162  
 В. Г. Морозова и Ю. А. Судариков. Керестинская свита верхнего эоцена Саломаринской возвышенности и ее стратиграфическое значение . . . . . 166

## ПЕТРОГРАФИЯ

- Н. Д. Решетняк. Ложнообломочные известняки нижнего карбона юго-западной окраины Донбасса . . . . . 170

## ГИДРОГЕОЛОГИЯ

- В. Н. Корценштейн. О зоне гелиеносных застойных подземных вод юрских отложений моноклинали Центрального Предкавказья . . . . . 173

## ГЕОХИМИЯ

- А. И. Смирнов. Новые данные по элементарному составу фосфоритов бассейна Каратау . . . . . 177

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Т. Г. Сарычева и А. Н. Сокольская. О классификации ложнопористых брахиопод . . . . . 181

## ГИСТОЛОГИЯ

- Г. Д. Губин и А. К. Юркина. Гистохимическое определение рибонуклеиновой кислоты и гликогена в тканях животных, находящихся в различных физиологических состояниях . . . . . 185  
 А. С. Ионтов. Топография клеток Гольджи и ее значение для межнейронных связей коры мозжечка . . . . . 188  
 В. Е. Пигаревский. Некоторые особенности микроскопического строения дыхательных путей и легких африканского хорька . . . . . 191

## ГЕНЕТИКА

- Н. А. Лебедева. Сравнительное изучение диплоидов и тетраплоидов *Solanum verrucosum* Schlecht . . . . . 194  
 В. Ф. Любимова. О возникновении и наследовании некоторых новообразований у пшенично-пырейных гибридов . . . . . 197

## ГИДРОБИОЛОГИЯ

- А. В. Монаков и Ю. И. Сорокин. Опыт изучения хищного питания циклопов с помощью изотопной методики . . . . . 201

## МИКРОБИОЛОГИЯ

- М. Н. Мейсель и Е. А. Кабанова. Люминесцентно-серологическое распознавание колоний бактерий кишечной группы . . . . . 205

## БИОФИЗИКА

- Л. Г. Шахиджян, Д. Г. Флейшман, В. В. Глазунов, В. Г. Леонтьев и В. П. Нестеров. Измерение естественной радиоактивности в органах человека . . . . . 208

## БИОХИМИЯ

- В. Л. Кретович и В. И. Яковлева. Биосинтез глютаминовой кислоты и глютамина в созревающем колосе пшеницы . . . . . 210  
 Б. А. Рубин и Т. М. Иванова. О системе полифенолы—полифенолоксидаза в капусте . . . . . 213  
 С. М. Стрепков. Исследование глюкофруктозанов стеблей *Helianthus tuberosus* L. . . . . 216

## МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- А. Н. Сладков. О морфологических признаках спор настоящих папоротников подсемейства Pterideae Diels флоры СССР . . . . . 214

## ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- В. А. Поддубная-Арнольди. Культура семян некоторых орхидей на искусственной питательной среде . . . . . 223

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

- Г. В. Баринов. Сравнительная скорость поступления  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  и их подвижность в растении при внекорневой подкормке . . . . . 227

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

- Г. В. Елякова. Развитие коры больших полушарий у морской свинки в условиях гипотиреоза . . . . . 229  
Г. М. Литвер и Н. Н. Дампель. К вопросу о восстановлении целых мускулов из пересаженной измельченной мышечной ткани при их тотальном удалении у крысы . . . . . 232

## ФИЗИОЛОГИЯ

- А. М. Алексанян и Р. С. Арутюнян. Влияние симпатического нерва на электрическую активность головного мозга . . . . . 236

## CONTENTS

### MATHEMATICS

- B. G. Averbuch. Algebraic structure of internal homology groups . . . . . 14  
V. S. Videnskii. Generalizations of Markov's theorems on the evaluation of a polynomial derivative . . . . . 15  
E. I. Goldengershel. Growth of the solutions of systems of Volterra's integral equations . . . . . 19  
M. B. Kapilevich. To the uniqueness theorems of the singular Dirichlet-Neuman's problems . . . . . 23  
G. I. Kats. Generalized functions on locally compact groups and the expansion of a regular representation . . . . . 27  
M. G. Krein. Integral representation of a continuous Hermite-indefinite function with a finite number of negative squares . . . . . 31  
A. V. Kuzhel'. Spectral analysis of unbounded non-selfadjointed operators . . . 35  
R. M. Minz. Limit cycle in three-dimensional space with a characteristic exponent distinct from zero . . . . . 38  
M. L. Rasulov. Asymptotic representation of solutions to boundary value problems involving a complex parameter for elliptic equations . . . . . 42  
Z. I. Rekhliitskii. Tests for boundedness of the solutions of linear differential equations with several lags of the argument . . . . . 46  
V. K. Saul'ev. On the numerical integration of the heat conductivity equation . . . . . 48  
Fenyő Istvan. On theory of the Volterra type of integral operators . . . . . 51

### PHYSICS

- E. E. Vainstein, B. I. Kotlar and G. A. Shapiro. An investigation of the fine structure of x-ray absorption spectra of iron in some antiferromagnetics and ferrites . . . . . 55  
A. G. Gorelik and V. V. Kostarev. Radioechoes from some invisible objects in the troposphere . . . . . 59  
L. I. Gudzenko. Small fluctuations in an essentially non-linear auto-oscillatory system . . . . . 62  
E. S. Fradkin. Functional equation and operator solution for a statistical sum . . 66



## GEOPHYSICS

Pages

- M. A. Kallistratova.** An experimental study of sound scattering in a turbulent atmosphere . . . . . 69

## TECHNICAL PHYSICS

- B. T. Kolomiets and T. N. Mamontova.** Internal photoeffect in fused chalcogenid glass . . . . . 73

## CHEMISTRY

- L. G. Berg, S. D. Gromakov and I. V. Zoroatskaia.** Rapid thermographic method of studying equilibrium diagrams . . . . . 75
- Iu. A. Gorin, S. G. Sokolova and A. K. Panteleeva.** Role of methanol in the contact process production of divinyl from alcohol, as cleared up by labeling the methanol with radioactive carbon  $C^{14}$ . . . . . 79
- Ia. B. Gorokhovatskii, M. Ia. Rubanik and K. M. Kholiavenko.** Influence of reaction products on the rate of catalytic oxidation of ethylene . . . . . 83
- Ch. V. Kopetsky, V. Sh. Shekhtman, N. V. Ageev and E. M. Savitskii.**  $\sigma$ -Phase formation in the rhenium—manganese and rhenium—iron systems . . . . . 87
- N. K. Kochetkov, B. P. Gottikh, V. G. Vinokurov and R. M. Khomutov.** Configuration of  $\beta$ -chlorovinylketones and the stereochemistry of ketovinylation . . . . . 89
- E. A. Morozova and S. M. Zhenodarova.** Production of cyclohexapeptide-cyclo-glycyl-leucyl-glycyl-glycyl-leucyl-glycine . . . . . 93
- A. N. Nesmeyanov and M. I. Rybinskaia.** Synthesis of 2,8-diaryl-1,9-diaza-dehydroquinolinizinium salts . . . . . 97
- D. V. Sokolskii and M. S. Erzhanova.** Long operation prospects for the 1:3 platinum-palladium catalyst . . . . . 101
- A. V. Topchiev, V. P. Alania and L. I. Poltavtseva.** Nitration of isopentane in the presence of carbon tetrachloride . . . . . 104

## PHYSICAL CHEMISTRY

- R. F. Vasil'ev, O. N. Karpukhin and V. Ia. Shliapintokh.** Chemiluminescence in thermal decomposition reactions . . . . . 106
- Iu. N. Denisov and Ia. K. Troshin.** The pulsating and spin detonation of gas mixture in pipes . . . . . 110
- S. S. Kabalkina.** An investigation of the crystal structure of normal paraffins  $n-C_{30}H_{62}$  and  $n-C_{32}H_{66}$  at high pressure . . . . . 114
- P. V. Kozlov, V. A. Kabanov and A. A. Frolova.** An investigation of the deformation of polyethyleneterephthalate crystal films . . . . . 118
- A. A. Kuliev and A. I. Rozlovskii.** A new method of studying adiabatic inflammation and its use for hydrogen chlorine mixture . . . . . 122
- A. S. Lashko.** Structure of liquid AuSn alloy . . . . . 126
- L. A. Lovachev.** Theory of chain-thermal propagation of flame with two active centres having different diffusion coefficients . . . . . 129
- B. I. Losev, M. A. Troianskaia and E. A. Bylyna.** Formation of hexachlorethane from carbon tetrachloride irradiated by  $\gamma$ -rays . . . . . 133
- Iu. N. Lubitov and V. M. Polianskii.** Calculation of a new cell for measuring the saturated vapour pressure of metals . . . . . 135
- I. L. Rosenfel'd and E. K. Oshe.** Effect of ionizing radiation on the electrochemical activity of metals coated with semiconducting oxide films . . . . . 139
- St. G. Christov.** Quantum mechanical effects and the rate of electrolytic liberation of hydrogen and deuterium as a function of temperature . . . . . 143

## CHEMICAL TECHNOLOGY

- A. I. Okunev, A. K. Kiriakov and B. I. Sergin.** Equilibrium conditions in the reaction of cadmium oxide with cadmium sulphide . . . . . 147
- A. V. Rudneva.** On the composition and formation conditions of taghirovite . . . . . 149

## GEOGRAPHY

- I. N. Stepanov.** Snow cover as one of the factors contributing to the formation of loess-like small granular strata . . . . . 153

## GEOLOGY

- L. N. Botvinkina.** On the differentiation of diagenetic layered structure . . . . . 155
- V. K. Gavrish.** On the problem as to the formation of downwarps of the Dnieper-Donetz depression, dating from the Tertiary . . . . . 158

	<i>Pages</i>
<b>E. I. Deviatova.</b> Interglacial marine deposits in the basin of the Onega river. . .	162
<b>V. G. Morozova and Iu. A. Sudarikov.</b> The Kerestin suits of the Upper Eocene of the Salo-Ergheni upland, and its stratigraphical value . . . . .	166
 <i>PETROGRAPHY</i>	
<b>N. D. Reshetniak.</b> Pseudoclastic limestones of the Lower Carboniferous of the South-Western outlying regions of the Donetsk basin . . . . .	170
 <i>HYDROGEOLOGY</i>	
<b>V. I. Kortsenshtein.</b> On a helium-bearing zone of stagnant subterranean waters of the Jurassic deposits of the monocline of Central Ciscaucasia . .	173
 <i>GEOCHEMISTRY</i>	
<b>A. I. Smirnov.</b> New data on the elementary composition of phosphorites of the Kara-Tau basin . . . . .	177
 <i>PALEONTOLOGY</i>	
<b>T. G. Sarycheva and A. N. Sokol'skaia.</b> On the classification of pseudopunctate Brachiopods . . . . .	181
 <i>HISTOLOGY</i>	
<b>G. D. Gubin and A. K. Iurkina.</b> A histochemical method for determining ribonucleic acid and glycogen in tissues of animals in different physiological conditions . . . . .	185
<b>A. S. Iontov.</b> The topography of Golgi cells and its importance for the interneuronic connections of the cerebellum cortex . . . . .	188
<b>V. E. Pigarevskii.</b> Certain peculiar features in the microscopic structure of the respiratory organs in Mustellidae . . . . .	191
 <i>GENETICS</i>	
<b>N. A. Lebedeva.</b> A comparative investigation of diploid and tetraploid plants of <i>Solanum verrucosum</i> Schlecht . . . . .	194
<b>V. F. Lubimova.</b> On the occurrence and inheritance of certain new formations in hybrids between wheat and <i>Agropyron</i> . . . . .	197
 <i>HYDROBIOLOGY</i>	
<b>A. V. Monakov and Iu. I. Sorokin.</b> An attempt to investigate the predatory behaviour of Cyclopes with the aid of the isotopic tracer method . . . . .	201
 <i>MICROBIOLOGY</i>	
<b>M. N. Meisel' and E. A. Kabanova.</b> Luminescence-serological discernment of colonies of bacteria of the intestinal group . . . . .	205
 <i>BIOPHYSICS</i>	
<b>L. G. Shakhidzhanian, D. G. Fleishman, V. V. Glazunov, V. G. Leontiev and V. P. Nesterov.</b> Measurement of natural radioactivity in human organs . .	208
 <i>BIOCHEMISTRY</i>	
<b>W. L. Kretoovich and V. I. Iakovleva.</b> Biosynthesis of glutamic acid and glutamine in a ripening wheat ear . . . . .	210
<b>B. A. Rubin and T. M. Ivanova.</b> On the system polyphenols — polyphenoloxidase in cabbage . . . . .	213
<b>S. M. Strepkov.</b> A study of the anhydrides in the fructose of vegetative organs of <i>Helianthus tuberosus</i> L. . . . .	216
 <i>PLANT MORPHOLOGY</i>	
<b>A. N. Sladkov.</b> On the morphological characters of spores of real ferns of the subfamily Pterideae Diels (Flora of the USSR) . . . . .	219



*PLANT EMBRYOLOGY*

*Pages*

- V. A. Poddubnaya-Arnoldi.** The culture of seedbuds of certain orchids on an artificial nutrient medium . . . . . 223

*PLANT PHYSIOLOGY*

- G. V. Barinov.** Comparative rate of  $P^{32}$  and  $Ca^{45}$  supply and their mobility in plants in the course of foliar nutrition . . . . . 227

*EXPERIMENTAL MORPHOLOGY*

- G. V. Eliakova.** The development of large hemispheres cortex in the guinea-pig under conditions of hypothyreosis . . . . . 229
- G. M. Litver and N. N. Dampel.** On the problem of restitution of integral muscles from transplanted minced tissue under conditions of their total removal in rats . . . . . 232

*PHYSIOLOGY*

- A. M. Alexanian and R. S. Arutunian.** The effect of the sympathetic nerve on the electric activity of the encephalon . . . . . 236

214

# ПОПРАВКИ

В статье И. В. Пацевича, А. В. Топчиева и В. Я. Штерна «Взаимодействие алкильных радикалов с двуокисью азота», помещенной в ДАН, т. 123, № 4, 1958 г., стр. 696, формулы (1а), (1б) и (2) следует читать



В статье В. Н. Козеренко и А. А. Локермана, напечатанной в ДАН, т. 123, № 6, 1958 г., по техническим причинам допущены следующие ошибки:

	Напечатано	Должно быть
Стр. 1096. Заглавие	Об ордовичских	О нижнесилурийских
» 1096, строка 6	ордовичская	нижнепалеозойская
» 1097, » 17	к ордовику	к нижнему силуру
» 1097, » 19	ордовичских	нижнесилурийских
» 1098, » 19	ордовика	нижнего силура
» 1099, » 13 снизу	ордовичский	нижнесилурийский



# АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ГРУПП ВНУТРЕННИХ ГОМОЛОГИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 7 XII 1958)

В настоящей заметке доказывается, что группа  $\mathfrak{D}^k$  внутренних гомотопий <sup>(1,2)</sup> ни при каком  $k$  не содержит элементов порядка  $p > 2$ . Ранги групп  $\mathfrak{D}^k$  были вычислены Томом <sup>(2)</sup>, а 2-компоненты этих групп — Рохлиным <sup>(3)</sup>. Следовательно, алгебраическое строение групп  $\mathfrak{D}^k$  теперь полностью известно для всех  $k$ . Однако их образующие определены в настоящее время лишь для  $k \not\equiv 0 \pmod{4}$  и  $k = 4, 8, 12$  <sup>(4)</sup>.

Из теорем Понтрягина <sup>(5)</sup>, Тома <sup>(2)</sup>, Рохлина <sup>(3)</sup> и результата настоящей заметки непосредственно следует также, что характеристические числа и вычеты Понтрягина образуют полную систему внутренне-гомотопических инвариантов. Иначе говоря, два многообразия тогда и только тогда внутренне гомотопичны, когда их характеристические числа и вычеты совпадают.

Мы будем исходить из изоморфизма  $\mathfrak{D}^k \approx \pi_{m+k}(M_{SO(m)})$ ,  $m > k$ , где  $M_{SO(m)}$  — пространство, построенное Томом <sup>(2)</sup>. Таким образом, задача сводится к изучению гомотопических групп пространства  $M_{SO(m)}$  в стационарных размерностях, т. е. размерностях, меньших  $2m$ . Нужную нам информацию о гомотопических группах этого пространства мы получим, изучая их влияние на группы когомологий.

Согласно общей теории натуральных систем Постникова, любому односвязному пространству  $X$  можно сопоставить некоторую последовательность  $\{\mathcal{E}_n\}$  расслоений, слоями которых являются пространства  $K(\pi_n(X), n)$ . Базы  $B_n$  этих расслоений имеют «предел», совпадающий (с точностью до слабого гомотопического типа) с исходным пространством  $X$ . Пространство расслоения  $\mathcal{E}_n$  (с базой  $B_n$  и слоем  $C_n = K(\pi_n(X), n)$ ) является, в свою очередь, базой  $B_{n+1}$  расслоения  $\mathcal{E}_{n+1}$ .

Рассмотрим спектр групп когомологий базисных пространств:  $H^k(B_1; Z_p) \xrightarrow{p^*} \rightarrow H^k(B_2; Z_p) \xrightarrow{p^*} \dots \rightarrow H^k(B_\infty; Z_p) = H^k(X; Z_p)$ . Композицию гомоморфизмов  $p^*$  мы также будем обозначать через  $p^*$ . Ясно, что при  $k < n$  гомоморфизм  $p^*: H^k(B_n; Z_p) \rightarrow H^k(B_{n+1}; Z_p)$  является изоморфизмом. Поэтому композиционный гомоморфизм  $p^*: H^k(B_n; Z_p) \rightarrow H^k(B_N; Z_p)$  ( $N = n + 1, n + 2, \dots, \infty$ ) также является изоморфизмом, причем перестановочным с действиями когомотопических операций. Эту конструкцию мы будем применять в дальнейшем для случая  $X = M_{SO(m)}$ . Так как  $\pi_i(M_{SO(m)}) = 0$  при  $i < m$  и  $\pi_m(M_{SO(m)}) = Z$ , то можно считать, что  $B_1 = K(Z, m)$ .

Легко показать, что в размерностях  $< 2m$  алгебра  $H^* = H^*(M_{SO(m)}; Z_p)$  при четном  $m$  и нечетном простом  $p$  имеет базис (аддитивный), состоящий из элементов вида  $\mathcal{F}_p^i x_\omega$ , где  $\mathcal{F}_p^i$  — допустимая итерированная приведенная степень Стиррода <sup>(6)</sup>, а  $x_\omega$  — некоторые классы размерности  $m + 4h$ ,  $h = 0, 1, 2, \dots$ , находящиеся во взаимно-однозначном соответствии со всевозможными разбиениями  $\omega$  числа  $2h$  на четные слагаемые, не имеющие вида  $p^i - 1$ . Это утверждение доказывается по существу так же, как и аналогичный результат Тома <sup>(2)</sup> для алгебры  $H^*(M_{O(m)}; Z_2)$ .

Для удобства дальнейшего изложения введем следующее индуктивное определение.

**Определение.** Пусть  $X$  — произвольное пространство и  $v$  — однородный элемент алгебры  $H^*(X; Z_p)$ , удовлетворяющий условию  $\dim v \equiv m + 1 \pmod{4}$ . Элемент  $v$  мы будем называть  $l$ -особым, если левый идеал  $\text{Ann } v$  стинродовской алгебры  $S^*(^6)$ , состоящий из всех таких операций  $\theta \in S^*$ , что  $\theta v = \sum_{\mu} \theta_{\mu} y_{\mu}$ , где  $\theta_{\mu} \in S^*$ , а  $y_{\mu}$  — особый элемент меньшей, чем  $v$ , размерности, совпадает с левым идеалом  $\{Q_0, Q_1, \dots, Q_l\}_{S^*}$ , порожденным элементами  $Q_0, Q_1, \dots, Q_l$  алгебры  $S^*$ . (Операции  $Q_i$ , введенные Милнором <sup>(6)</sup>, так же как и используемые в дальнейшем операции  $\mathcal{P}^R$ , будут описаны ниже).

Если  $v$  — некоторый  $l$ -особый элемент, то все операции, принадлежащие идеалу  $\text{Ann } v = \{Q_0, Q_1, \dots, Q_l\}_{S^*}$ , мы будем называть тривиальными относительно элемента  $v$ .

**Теорема 1.** При любом  $n < m$  строение алгебры  $H_n^* = H^*(B_n; Z_p)$ ,  $p > 2$ , в размерностях  $< 2m$  описывается следующим образом:

А. Гомоморфизм  $r^*: H_n^* \rightarrow H^*$  перестановочен с операциями Стиррода и является изоморфизмом в размерностях  $< m + n$ .

В. Базис группы  $H_n^{m+4h}$ ,  $n \leq 4h < m$ , состоит из элементов вида  $\mathcal{P}^R x$ ,  $\dim x < m + n$ , и элементов, получающихся применением нетривиальных операций к некоторому базису подгруппы всех  $l$ -особых элементов ( $l > 0$ ).

С. Базис группы  $H_n^{m+4h+i}$ ,  $i = 1, 2, 3$ ;  $n \leq 4h + i < m$ , состоит из элементов, получающихся применением нетривиальных операций к некоторому базису подгруппы всех  $l$ -особых элементов ( $l > 0$ ).

Д. Если  $v$  — некоторый  $l$ -особый элемент, а  $l' < l$  таково, что число  $d = \dim v - (2p^l - 2p^{l'})$  больше, чем  $m + n$ , то в группе  $H_n^d$  имеется  $l'$ -особый элемент.

**Теорема 2.** Алгебра  $H^*(C_n; Z_p)$  тривиальна при  $n$ , не кратном 4, и является тензорным произведением некоторого числа алгебр  $H^*(Z, m + n; Z_p)$  в противном случае.

Сформулированное в начале заметки утверждение о  $P$ -компонентах групп  $\mathfrak{D}^k$  непосредственно следует из теоремы 2.

Доказательство теорем 1 и 2 проводится одновременной индукцией по  $n$ , в связи с чем мы будем обозначать их как теоремы  $1_n$  и  $2_n$ .

1. Милнор доказал <sup>(6)</sup>, что аддитивный базис алгебры  $S^*$  состоит из операций вида  $Q_0^{\varepsilon_0} Q_1^{\varepsilon_1} \dots \mathcal{P}^R$ ,  $\varepsilon_i = 0, 1$ , где символами  $\mathcal{P}^R$  обозначаются некоторые полиномы от операций Стиррода ( $R$  — некоторая последовательность целых неотрицательных чисел, почти все из которых равны нулю, характеризующая такой полином),  $Q_0$  — гомоморфизм Бокштейна и  $Q_{i+1} = [\mathcal{P}^{p^i}, Q_i]$ ; при этом операции  $Q_i$  связаны соотношением антикоммутативности:  $Q_i Q_j = -Q_j Q_i$ .

Без труда устанавливается, что операции вида  $\mathcal{P}^R Q_i^{\varepsilon_i} \dots Q_1^{\varepsilon_1} Q_0^{\varepsilon_0}$  также образуют аддитивный базис алгебры  $S^*$ . Отсюда следует, что в стационарных размерностях алгебра  $H^*(Z, n; Z_p)$  порождена элементами вида  $\mathcal{P}^R Q_i^{\varepsilon_i} \dots Q_1^{\varepsilon_1} \iota$ , где  $\iota$  — фундаментальный класс.

Кроме того, легко заметить, что левый аннулятор операции  $Q_i$  в алгебре  $S^*$  совпадает с левым идеалом  $S^* Q_i$ , порожденным элементом  $Q_i$  в этой алгебре. Отсюда следует, что единственным  $l$ -особым элементом алгебры  $H_1^* = H^*(Z, m; Z_p)$  является элемент  $Q_l \iota$ , где  $\iota$  — фундаментальный класс этой алгебры. Тем самым теорема  $1_1$  (т. е. теорема 1 для случая  $n = 1$ ) установлена.



2. Из справедливости теоремы  $1_n$  легко следует справедливость теоремы  $2_n$ . Действительно, так как при  $n$ , не делящемся на 4, группа  $H^{m+n}$ , а потому и изоморфная ей группа  $H_{n+1}^{m+n}$  тривиальны, то в спектральной последовательности расслоения  $B_{n+1} \rightarrow B_n$  трансгрессия  $\tau: H^{m+n}(C_n; Z_p) \rightarrow H_n^{m+n+1}$  является мономорфизмом. Но, в силу теоремы  $1_n$ , группа  $H_n^{m+n+1}$  при  $n \equiv 1 \pmod{4}$  и  $n \equiv 2 \pmod{4}$  тривиальна. Тем самым для таких значений  $n$  теорема  $2_n$  следует из теоремы  $1_n$  (ибо из тривиальности группы  $H^{m+n}(C_n; Z_p)$  вытекает тривиальность алгебры  $H^*(C_n; Z_p)$ ). Если, далее,  $n \equiv 3 \pmod{4}$  и  $v$  — некоторый элемент группы  $H^{m+n}(C_n; Z_p)$ , то, согласно теореме  $1_n$ , элемент  $\tau v$  является линейной комбинацией элементов вида  $\mathcal{P}^R x$ ,  $\dim x < m + n$ . При дальнейших расслоениях элементы  $x$  по существу не меняются, т. е. без изменения переходят в алгебру  $H^*$  (см. утверждение А теоремы 1), поэтому элементы  $\mathcal{P}^R x$  также не должны при этом меняться (иначе говоря, гомоморфизм  $p^*$  изоморфно отображает подгруппу  $G$  алгебры  $H_n^*$ , состоящую из элементов вида  $\mathcal{P}^R x$ ,  $\dim x < m + n$ , в алгебру  $H^*$ ). Однако уже в алгебре  $H_{n+1}^*$  элементу  $\tau v$  должен соответствовать нуль. Поэтому  $\tau v = 0$ , т. е.  $v = 0$ . Таким образом, и в этом случае группа  $H^{m+n}(C_n; Z_p)$ , а потому и алгебра  $H^*(C_n; Z_p)$  тривиальны. Наконец, если  $n$  делится на 4, то, по аналогичным соображениям, должна быть тривиальна группа  $H^{m+n+1}(C_n; Z_p)$ , что возможно только в указанном в теореме  $2_n$  случае.

3. Докажем, наконец, что из справедливости теоремы  $1_n$  вытекает справедливость теоремы  $1_{n+1}$ . Если  $n$  не делится на 4, то, в силу теоремы  $2_n$ , алгебра  $H^*(C_n; Z_p)$  тривиальна и потому  $H_n^* \approx H_{n+1}^*$ . Следовательно, в этом случае теорема  $1_{n+1}$  вытекает из теоремы  $1_n$ .

Пусть теперь  $n$  делится на 4. Из утверждения С теоремы  $1_n$  следует, что группа  $H_n^{m+n+1}$  порождена  $l_i$ -особыми элементами  $v_i$ ,  $i \leq s$ ,  $l_i > 0$ . Пусть  $u_1, \dots, u_s$  такие элементы группы  $H^{m+n}(C_n; Z_p)$ , что  $\tau u_i = v_i$ . Выберем такие элементы  $u_{s+1}, \dots, u_r$ , дополняющие систему  $u_1, \dots, u_s$  до базиса этой группы, что  $\tau u_{s+1} = \dots = \tau u_r = 0$ . Тогда, учитывая определение особых элементов, получим:  $\tau Q_l u_i = 0$  при  $i \leq s$ ,  $l \leq l_i$  и при  $i > s$ . Обозначим через  $W_i^l$  образ элемента  $Q_l u_i$  в алгебре  $H_{n+1}^*$ . Нашей целью является доказательство того факта, что за базис подгруппы  $l$ -особых элементов алгебры  $H_{n+1}^*$  можно принять нетривиальные образы при гомоморфизме  $p^*: H_n^* \rightarrow H_{n+1}^*$  базисных элементов подгруппы  $l$ -особых элементов алгебры  $H_n^*$  и элементы  $W_i^l$ .

4. Рассмотрим элемент  $Q_{l-h} W_i^l$  ( $h \geq 0$ ). Имеем:  $i^*(Q_{l-h} W_i^l) = Q_{l-h} Q_l u_i = -Q_l Q_{l-h} u_i = -Q_l i^*(W_i^{l-h})$ . Отсюда следует, что  $Q_0 W_i^l, Q_1 W_i^l, Q_l W_i^l \in \text{Im } p^*$ . Кроме того,  $Q_{l-h} W_i^l = -Q_l W_i^{l-h} + \sum_v \Theta_v p^*(u_v)$ , где суммирование ведется по  $l_v$ -особым элементам  $u_v$ , составляющим базис подгруппы  $l_v$ -особых элементов алгебры  $H_n^*$ , и каждая операция  $\Theta_v$  нетривиальна относительно элемента  $u_v$ .

Покажем, что  $\dim u_v < \dim W_i^l$ . Предположим, что это не так. Не ограничивая общности, можно считать, что  $\Theta_v = \hat{\Theta} Q_j$ , где  $l-h \geq j > l_v$ . Поэтому  $\dim u_v - (2p^{l_v} - 2p) \geq \dim W_i^l - (2p^l - 2p) = m + n + 2p - 1$  и, следовательно, в силу теоремы  $1_n$ , в алгебре  $H_n^*$  должен существовать 1-особый элемент размерности  $\geq m + n + 2p - 1$ , что невозможно (см. утверждения С и D теоремы  $1_n$ ).

Операцию  $\Theta \in S^*$  будем называть тривиальной относительно элемента  $W_i^l$ , если  $\Theta \in \{Q_0, Q_1, \dots, Q_l\} s^*$ .

Доказанное выше утверждение означает, что для любой тривиальной относительно элемента  $W_i^l$  операции  $\Theta$  имеет место формула  $\Theta W_i^l = \sum_v \Theta_v p^*(u_v) + \sum_\lambda \hat{\Theta}_v W_i^\lambda$ , где операции  $\Theta_v$  и  $\hat{\Theta}_\lambda$  нетривиальны относительно элементов  $u_v$  и  $W_i^\lambda$  соответственно, а размерности этих последних элементов меньше, чем  $\dim W_i^l$ .

5. Заметим еще, что если  $y$  — элемент алгебры  $H_{n+1}^*$ ,  $\dim y \not\equiv m \pmod{4}$ , то  $y = \sum_v \Theta_v p^*(u_v) + \sum_{i,\lambda} \hat{\Theta}_{i,\lambda} W_i^\lambda$ , где  $\hat{\Theta}_{i,\lambda}$  и  $\Theta_v$  — нетривиальные соответственно относительно элементов  $W_i^\lambda$  и особого элемента  $u_v$  операции и  $\dim W_i^\lambda, \dim u_v \leq \dim y$ .

Покажем теперь, что если  $u$  — особый элемент алгебры  $H_n^*$  и  $p^*(u) \neq 0$ , то  $\text{Ann } u = \text{Ann } p^*(u)$ . Пусть сначала  $u$  — особый элемент алгебры  $H_n^*$ , имеющий наименьшую размерность среди всех особых элементов этой алгебры, удовлетворяющих условию  $p^*(u) \neq 0$ . Ясно, что  $\text{Ann } u \subset \text{Ann } p^*(u)$ . Пусть  $\Theta \in \text{Ann } p^*(u)$ , т. е.  $\Theta p^*(u) = \sum \Theta_i y_i$ , где суммирование ведется по таким особым элементам  $y_i$  алгебры  $H_{n+1}^*$ , что  $\dim y_i < \dim u$ . Учитывая сделанное выше замечание, получаем, что  $\Theta p^*(u) = \sum_{i,\lambda} \hat{\Theta}_{i,\lambda} W_i^\lambda$ , где операция  $\hat{\Theta}_{i,\lambda}$  нетривиальна относительно элемента  $W_i^\lambda$ . Применяя к обеим частям равенства гомоморфизм  $i^*$ , убеждаемся, что  $\Theta p^*(u) = 0$ . Отсюда следует обратное включение.

Предположим теперь, что для всех размерностей, меньших  $t$ , наше утверждение доказано, и пусть  $u$  — особый элемент алгебры  $H_n^*$ , имеющий размерность  $t$ . Ясно, что  $\text{Ann } u \subset \text{Ann } p^*(u)$ . Пусть  $\Theta \in \text{Ann } p^*(u)$ , т. е.  $\Theta p^*(u) = \sum_v \Theta_v p^*(u_v) + \sum_{i,\lambda} \hat{\Theta}_{i,\lambda} W_i^\lambda$ , где операции  $\hat{\Theta}_{i,\lambda}$  и  $\Theta_v$  нетривиальны относительно элементов  $W_i^\lambda$  и особых элементов  $u_v$  соответственно. Применяя к обеим частям равенства гомоморфизм  $i^*$ , получаем, что  $\Theta p^*(u) = \sum_v \Theta_v p^*(u_v)$ , откуда и следует обратное включение.

6. Из утверждения п. 4 следует, что множество всех тривиальных относительно элемента  $W_i^l$  операций содержится в идеале  $\text{Ann } W_i^l$ . Чтобы убедиться в обратном включении, достаточно к обеим частям формулы, доказанной в п. 4 и выполненной для всякой операции  $\Theta \in \text{Ann } W_i^l$ , применить гомоморфизм  $i^*$ . Итак, набор элементов  $W_i^l$  и  $p^*(u_v)$ , где элементы  $u_v$  составляют базис подгруппы  $l$ -особых элементов алгебры  $H_n^*$ , является базисом подгруппы  $l$ -особых элементов алгебры  $H_{n+1}^*$ .

7. Проверка утверждений теоремы  $I_{n+1}$  проводится теперь без труда. В заключение выражаю благодарность М. М. Постникову, В. А. Рохлину и В. Г. Болтянскому за советы и внимание.

Поступило  
4 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Рохлин, ДАН, 89, № 5, 789 (1953). <sup>2</sup> R. Thom, Comm. Math. Helv., 28, 1, 17 (1954). <sup>3</sup> В. А. Рохлин, ДАН, 119, № 5, 876 (1958). <sup>4</sup> F. Hirzebruch, Ann. Math., 60, 2, 213 (1954). <sup>5</sup> Л. С. Понтрягин, Матем. сборн., 21(63), в. 2, 232 (1947). <sup>6</sup> J. Milnor, Ann. Math., 67, 1, 150 (1958).



В. С. ВИДЕНСКИЙ

# ОБОБЩЕНИЯ ТЕОРЕМЫ А. А. МАРКОВА ОБ ОЦЕНКЕ ПРОИЗВОДНОЙ МНОГОЧЛЕНА

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 29 XI 1958)

1. В заметке <sup>(1)</sup> рассмотрен вопрос о точной верхней грани последовательных производных многочлена  $P_n(x)$  степени  $\leq n$  на отрезке  $[-1, +1]$  в предположении, что на этом отрезке выполняется неравенство

$$|P_n(x)| \leq |\alpha x + i \sqrt{1-x^2}| = [1 + (\alpha^2 - 1)x^2]^{1/2}, \quad \alpha \geq 0.$$

Выберем теперь в качестве мажоранты  $\sqrt{G(x)}$ , где

$$G(x) = \prod_{k=1}^m (1 + a_k^2 x^2), \quad a_k \geq 0, \quad k = 1, 2, \dots, m.$$

Пусть  $n \geq m$ ; положим  $\alpha_k = \sqrt{1 + a_k^2}$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ;  $a_{m+1} = \dots = a_n = 0$ ) и

$$M_n(x) = \Re \prod_{k=1}^n (\alpha_k x + i \sqrt{1-x^2}),$$

$$\sqrt{1-x^2} N_{n-1}(x) = L_n(x) = \Im \prod_{k=1}^n (\alpha_k x + i \sqrt{1-x^2}).$$

Ясно, что справедливо тождество

$$G(x) = M_n^2(x) + (1-x^2) N_{n-1}^2(x).$$

Функции  $M_n(x)$  и  $N_{n-1}(x)$  — многочлены соответственно степени  $n$  и  $n-1$ . Известно, что все их нули лежат в промежутке  $(-1, +1)$  и взаимно перемежаются (см., например, <sup>(2)</sup>).

Теорема 1. Если многочлен  $P_n(x)$  степени  $n \geq m$  удовлетворяет неравенству

$$|P_n(x)| \leq \left\{ \prod_{k=1}^m (1 + a_k^2 x^2) \right\}^{1/2} = \prod_{k=1}^m |\alpha_k x + i \sqrt{1-x^2}|, \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (1)$$

то

$$|P'_n(x)| \leq M'_n(1) = n\alpha_1\alpha_2 \dots \alpha_n + 2 \sum \alpha_1\alpha_2 \dots \alpha_{n-2}, \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (2)$$

где  $\sum \alpha_1\alpha_2 \dots \alpha_{n-2}$  — симметрическая функция от  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ . Равенство в (2) достигается только для многочленов  $P_n(x) = \gamma M_n(x)$ ,  $|\gamma| = 1$ , в точках  $x = \pm 1$ .

При  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_n = 1$  получаем теорему А. А. Маркова, так как правая часть (1) равна единице, а правая часть (2) равна  $T'_n(1) = n^2$ , где  $T_n(x) = \cos n \arccos x$ .

По теореме С. Н. Бернштейна <sup>(3)</sup> из (1) следует, что

$$|P'_n(x)| \leq |M'_n(x) + iL'_n(x)|, \quad -1 \leq x \leq 1. \quad (3)$$

В окрестности концов отрезка правая часть (3) стремится к бесконечности, но, как показано в заметке <sup>(4)</sup>,

$$|P'_n(x)| \leq |M'_n(x)| \quad \text{при} \quad -\infty < x < \xi_1, \quad \xi_n < x < +\infty, \quad (4)$$

где  $\xi_1$  и  $\xi_n$  — крайние нули  $L'_n(x)$ , лежащие в промежутке  $(-1, +1)$ . Если мы положим

$$\Phi(x) = \begin{cases} |M'_n(x) + iL'_n(x)| & \text{при } \xi_1 \leq x \leq \xi_n, \\ |M'_n(x)| & \text{при } -\infty < x \leq \xi_1, \quad \xi_n \leq x < +\infty, \end{cases}$$

то неравенства (3) и (4) можно записать в виде

$$|P'_n(x)| \leq \Phi(x) \quad \text{при} \quad -\infty < x < +\infty. \quad (5)$$

Мы покажем, что непрерывная четная функция  $\Phi(x)$  монотонно возрастает при  $x \geq 0$ , откуда неравенство (2) будет следовать непосредственно.

**Лемма 1. Функция**

$$D_n(x) = M'_n(x) L_n(x) - M_n(x) L'_n(x)$$

представима в виде

$$D_n(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}} \sum_{k=1}^n \alpha_k (1 + a_1^2 x^2) \dots (1 + a_{k-1}^2 x^2) (1 + a_{k+1}^2 x^2) \dots (1 + a_n^2 x^2). \quad (6)$$

Доказательство проведем по индукции. При  $n = 1$  имеем

$$D_1(x) = \frac{\alpha_1}{\sqrt{1-x^2}}.$$

Из определения  $M_n(x)$  и  $L_n(x)$  следует, что

$$M_n(x) + iL_n(x) = [M_{n-1}(x) + iL_{n-1}(x)](\alpha_n x + i\sqrt{1-x^2}),$$

т. е.

$$\begin{aligned} M_n(x) &= \alpha_n x M_{n-1}(x) - \sqrt{1-x^2} L_{n-1}(x), \\ L_n(x) &= \alpha_n x L_{n-1}(x) + \sqrt{1-x^2} M_{n-1}(x). \end{aligned} \quad (7)$$

Непосредственно вычисление дает

$$D_n(x) = (1 + \alpha_n^2 x^2) D_{n-1}(x) + \frac{\alpha_n}{\sqrt{1-x^2}} G_{n-1}(x), \quad (8)$$

где

$$G_{n-1}(x) = \prod_{k=1}^{n-1} (1 + a_k^2 x^2).$$

Если мы теперь предположим, что лемма 1 выполняется для  $D_{n-1}(x)$ , то из (7) вытекает представимость функции  $D_n(x)$  в виде (6).

**Лемма 2. Функция**

$$H_n(x) = |M'_n(x) + iL'_n(x)|^2$$



представима в виде

$$H_n(x) = \sum_{k=0}^n b_k x^{2k} + \frac{1}{1-x^2} \sum_{k=0}^n c_k x^{2k}, \quad (9)$$

где  $b_k \geq 0$ ,  $c_k \geq 0$ .

При  $n = 1$  имеем

$$H_1(x) = \alpha_1^2 + \frac{x^2}{1-x^2}.$$

С другой стороны, из (7) получаем

$$\begin{aligned} H_n(x) &= (1 + \alpha_n^2 x^2) H_{n-1}(x) + \left( \alpha_n^2 + \frac{x^2}{1-x^2} \right) G_{n-1}(x) + \\ &+ \alpha_n^2 x G'_{n-1}(x) + \frac{2\alpha_n}{V 1-x^2} D_{n-1}(x). \end{aligned} \quad (10)$$

Предполагая по индукции, что лемма 2 справедлива для  $H_{n-1}(x)$ , и учитывая (6), из (10) заключаем, что функция  $H_n(x)$  представима в виде (9).

Из леммы 1 вытекает, что нули  $M'_n(x)$  и  $L'_n(x)$  взаимно перемежаются. Действительно, пусть  $\xi_k$  и  $\xi_{k+1}$  — два последовательных нуля  $L'_n(x)$ , тогда  $L_n(\xi_k) L_n(\xi_{k+1}) < 0$ . С другой стороны, в силу (6),  $D_n(x) > 0$  в промежутке  $(-1, +1)$ , а потому  $M'_n(\xi_k) M'_n(\xi_{k+1}) < 0$ , стало быть, между двумя нулями  $L'_n(x)$  лежит один нуль  $M'_n(x)$ . Следовательно, в интервале  $\xi_n \leq x < +\infty$  многочлен  $M'_n(x)$  монотонно возрастает. С другой стороны, из леммы 2 следует, что  $\sqrt{H_n(x)}$  монотонно возрастает в промежутке  $(0, 1)$ . Таким образом, доказано, что четная функция  $\Phi(x)$  монотонно возрастает на положительной полуоси  $x \geq 0$ . Из (5) имеем

$$|P'_n(x)| \leq \Phi(x) \leq \Phi(1) = M'_n(1), \quad -1 \leq x \leq 1.$$

То, что  $M'_n(1)$  имеет вид, указанный в формуле (2), легко проверяется по индукции с помощью формул (7). Итак, теорема 1 доказана.

Заметим, что если отказаться от предположения, что в (1) все  $\alpha_k \geq 1$ , то функция  $\Phi(x)$  может не быть монотонной на отрезке  $[0, 1]$ . В самом деле, если мы положим

$$G(x) = |0,01x + i\sqrt{1-x^2}|^{10},$$

то

$$M_5(x) = 10^{-10}x^5 + 10^{-5}(x^2 - 1)x^3 + 0,05(x^2 - 1)^2x.$$

Если бы функция  $|M'_5(x) + iL'_5(x)|$  монотонно возрастала, то мы имели бы, благодаря (5), неравенство  $|M'_5(0)| < M'_5(1)$ , но непосредственное вычисление приводит к противоречию с этим заключением:  $M'_5(0) = 0,05 > > M'_5(1) \approx 0,00002$ .

Следствие. Если многочлен  $P_n(x)$  степени  $n \geq m$  удовлетворяет неравенству

$$|P_n(x)| \leq |x|^m, \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (11)$$

то на том же отрезке

$$|P'_n(x)| \leq \begin{cases} n + 2C_{n-m}^2, & \text{если } n \geq m + 2, \\ 3n - 2, & \text{если } n = m + 1, \end{cases} \quad (12)$$

причем оценка (12) является точной.

Действительно, каково бы ни было  $\varepsilon > 0$ , неравенство (11) влечет за собой неравенство

$$|P_n(x)| < (\varepsilon^2 + x^2)^{m/2} = \varepsilon^m \left| \frac{\sqrt{1+\varepsilon^2}}{\varepsilon} x + i \sqrt{1-x^2} \right|^m.$$

Полагая  $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_m = \sqrt{1+\varepsilon^2}/\varepsilon$ ,  $\alpha_{m+1} = \dots = \alpha_n = 1$ , из (2) находим

$$|P'_n(x)| < n(\sqrt{1+\varepsilon^2})^m + 2\varepsilon^m \sum \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{n-2},$$

откуда, устремляя  $\varepsilon$  к нулю, непосредственно получаем (12).

Если в (11) принять  $m=1$ , то, опираясь на теорему, доказанную мною в заметке <sup>(1)</sup>, таким же образом получаем на отрезке  $[-1, +1]$  неравенство

$$|P_n^{(k)}(x)| \leq 2^{-1} [T_n^{(k)}(1) + T_{n-2}^{(k)}(1)], \quad k=1, 2, \dots, n,$$

причем равенство достигается только для многочленов

$$P_n(x) = 2^{-1} \gamma [T_n(x) + T_{n-2}(x)], \quad |\gamma| = 1.$$

2. Остановимся теперь на случае, когда мажоранта не является четной функцией.

Теорема 2. Если многочлен  $P_n(x)$  степени  $\leq n$  удовлетворяет неравенству

$$|P_n(x)| \leq |\alpha x + \beta + i \sqrt{1-x^2}|, \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (13)$$

$\alpha, \beta$  вещественны и  $0 \leq |\beta| < \alpha$ , то

$$|P'_n(x)| \leq \max [|M'_n(-1)|, |M'_n(+1)|], \quad -1 \leq x \leq 1, \quad (14)$$

где

$$M_n(x) = \frac{\alpha+1}{2} T_n(x) + \beta T_{n-1}(x) + \frac{\alpha-1}{2} T_{n-2}(x).$$

Равенство в (14) достигается только для многочленов  $P_n(x) = \gamma M_n(x)$ ,  $|\gamma| = 1$  в точке  $x = -1$  или  $x = +1$ .

Заметим, что произвольный трехчлен  $ax^2 + bx + c$ , неотрицательный на отрезке  $[-1, +1]$ , можно представить в виде  $\text{const} \cdot |\alpha x + \beta + i \sqrt{1-x^2}|^2$  с надлежаще выбранными  $\alpha$  и  $\beta$ . Положим

$$L_n(x) = \frac{\alpha+1}{2} S_n(x) + \beta S_{n-1}(x) + \frac{\alpha-1}{2} S_{n-2}(x),$$

где  $S_n(x) = \sin n \arccos x$ . Легко проверить, что

$$M_n(x) + i L_n(x) = (\alpha x + \beta + i \sqrt{1-x^2}) (T_{n-1}(x) + i S_{n-1}(x)).$$

Затем убеждаемся, что функция  $|M'_n(x) + i L'_n(x)|$ , которая стремится к  $+\infty$  при  $x \rightarrow \pm 1$ , имеет внутри промежутка  $(-1, +1)$  единственный минимум. Доказательство завершается с помощью неравенства (5).

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
29 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Виденский, ДАН, 120, № 3 (1958). <sup>2</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, статья № 42, 1952, стр. 452—467. <sup>3</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, статья № 46, 1952, стр. 497—499. <sup>4</sup> В. С. Виденский, ДАН, 73, № 2 (1950).



Э. И. ГОЛЬДЕНГЕРШЕЛЬ

# О РОСТЕ РЕШЕНИЙ СИСТЕМ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТИПА ВОЛЬТЕРРА

(Представлено академиком И. Г. Петровским 17 IX 1958)

В настоящей работе исследуется экспоненциальный рост при  $x \rightarrow \infty$  решений систем интегральных уравнений типа Вольтерра

$$\int_0^x K(x, y) \varphi(y) dy - \lambda \varphi(x) = f(x), \quad 0 \leq x < \infty, \quad (1)$$

в его зависимости от роста правых частей и значений параметра  $\lambda$ .

Метод исследования основан на изучении спектров  $\sigma_\alpha(V)$  вольтерро-оператора  $V$

$$Vf = \int_0^x K(x, y) f(y) dy, \quad 0 \leq x < \infty, \quad (2)$$

в пространствах  $C_{\alpha_0}^n(0, \infty)$  (1). Переход к пространствам  $C_{\alpha}^n(\mathfrak{R}_{k,s})$  (1) позволяет перенести на многомерные области все результаты, полученные для полуоси  $x \geq 0$ .

1°. Будем предполагать, что  $\alpha$  меняется в промежутке  $[\alpha_0, \infty)$ , где  $\alpha_0$  — некоторое произвольное, но фиксированное действительное число, и что ядро  $K(x, y)$  оператора  $V$  непрерывно в области  $0 \leq y \leq x < \infty$  и при некоторых  $N$  и  $\gamma$  удовлетворяет неравенству

$$\|K(x, y)\| \leq N e^{\gamma(x-y)}, \quad 0 \leq y \leq x < \infty. \quad (3)$$

Представим решение  $\varphi(x)$  уравнения (1) в виде

$$\varphi = R_\lambda(V)f = -\frac{1}{\lambda} f(x) - \frac{1}{\lambda^2} \int_0^x \Gamma_{\lambda^{-1}}(x, y) f(y) dy, \quad (4)$$

и пусть  $\gamma(V, \lambda)$  — точная нижняя граница тех  $\alpha \geq \alpha_0$ , для которых

$$\sup_{0 \leq x < \infty} \int_0^x \|\Gamma_{\lambda^{-1}}(x, y)\| e^{-\alpha(x-y)} dy < \infty; \quad (5)$$

$\delta(V, \lambda)$  — точная нижняя граница тех  $\alpha \geq \alpha_0$ , для которых

$$\sup_{0 \leq x < \infty} \int_0^x e^{-\alpha x} \|\Gamma_{\lambda^{-1}}(x, y)\| e^{\alpha_0 y} dy < \infty. \quad (6)$$

Из (1) следует, что если  $\alpha < \gamma(V, \lambda)$ , то  $\lambda$  принадлежит спектру  $\sigma_\alpha(V)$  оператора  $V$  в  $C_\alpha^n(0, \infty)$ ; если же  $\alpha > \gamma(V, \lambda)$ , то  $\lambda$  принадлежит резольвентному множеству  $\rho_\alpha(V)$ .

Чтобы охарактеризовать экспоненциальный рост решений уравнения (1) в его зависимости от роста правых частей, мы, следуя М. А. Рутману <sup>(2)</sup>, введем в рассмотрение для каждого фиксированного  $\lambda_0$  функцию  $\tau_{\lambda_0}(\alpha)$ , равную точной нижней границе тех  $\omega$ , для которых при данном  $\infty$  ( $\alpha \geq \alpha_0$ ) имеет место включение:

$$R_{\lambda_0}(V) C_{\alpha}^n(0, \infty) \subset C_{\omega}^n(0, \infty). \quad (7)$$

Ясно, что  $\tau = \tau_{\lambda_0}(\alpha)$  есть функция непрерывная и неубывающая на  $[\alpha_0, \infty)$ . М. А. Рутман исследовал <sup>(2, 3)</sup> функцию  $\tau(\alpha)$  для действующего в  $C_{\alpha}^n(\mathcal{M}_{k,0})$  (см. <sup>(1)</sup>) дифференциального оператора, порожденного дифференциальным выражением в частных производных со старшим членом и слабо варьирующими на бесконечности коэффициентами некоторой системы краевых условий. Он доказал существование такого  $\tilde{\alpha}$ , что  $\tau(\alpha) = \tilde{\alpha}$  при  $\alpha < \tilde{\alpha}$  и  $\tau(\alpha) = \alpha$  при  $\alpha \geq \tilde{\alpha}$ . Основным результатом настоящей работы является следующая теорема.

**Теорема 1.** При  $\alpha > \gamma(V, \lambda_0)$  имеет место равенство

$$\tau_{\lambda_0}(\alpha) = \alpha, \quad (8)$$

и при этом

$$R_{\lambda_0}(V) C_{\alpha}^n(0, \infty) \subset C_{\alpha}^n(0, \infty); \quad (9)$$

$\gamma(V, \lambda_0)$  есть точная нижняя граница тех  $\alpha$  ( $\alpha \geq \alpha_0$ ), для которых это включение имеет место.

При  $\alpha_0 \leq \alpha < \gamma(V, \alpha_0)$  имеет место неравенство

$$\delta(V, \lambda_0) = \tau_{\lambda_0}(\alpha_0) \leq \tau_{\lambda_0}(\alpha) \leq \gamma(V, \lambda_0). \quad (10)$$

**Доказательство.** Ясно, что при  $\alpha > \gamma(V, \lambda_0)$   $\tau_{\lambda_0}(\alpha) \leq \alpha$ . Чтобы показать, что здесь имеет место равенство, возьмем  $f(x) = e^{\alpha x} c_0$ , где  $c_0$  — произвольный постоянный вектор единичной длины:  $\|c_0\| = 1$ . Тогда для решения  $\varphi(x)$  уравнения (1) получим при  $\lambda = \lambda_0$

$$\varphi(x) e^{-\alpha x} = -\frac{1}{\lambda_0} \left( c_0 + \frac{1}{\lambda_0} \int_0^x \Gamma_{\lambda_0-1}(x, y) e^{-\alpha(x-y)} c_0 dy \right). \quad (11)$$

Так как

$$\|\Gamma_{\lambda_0-1}(x, y)\| \leq N e^{(N|\lambda_0^{-1}| + \nu)(x-y)}, \quad 0 \leq y \leq x < \infty, \quad (12)$$

то существует такое  $\alpha_1$ , что при всех  $\alpha \geq \alpha_1$

$$\sup_{0 \leq x < \infty} \left\| \frac{1}{\lambda_0} \int_0^x \Gamma_{\lambda_0-1}(x, y) e^{-\alpha(x-y)} c_0 dy \right\| < \frac{1}{2}. \quad (13)$$

Поэтому при  $\alpha \geq \alpha_1$   $\tau_{\lambda_0}(\alpha) = \alpha$ . Чтобы показать, что это равенство имеет место при всех  $\alpha \in [\gamma(V, \lambda_0), \alpha_1]$ , исследуем внутри области  $G$  комплексного переменного  $\xi = \alpha + i\beta$

$$G \{ \gamma(V, \lambda_0) < \alpha < \alpha_1 + \eta; -1 < \beta < 1 \} \quad (14)$$

с произвольно выбранным  $\eta > 0$  семейство функций

$$F_x(\xi) = \frac{1}{\lambda_0} \int_0^x \Gamma_{\lambda_0-1}(x, y) e^{-\xi(x-y)} c_0 dy. \quad (15)$$

Из теоремы Витали следует, что равенство  $\tau_{\lambda_0}(\alpha) = \alpha$  может нарушаться только в конечном числе точек сегмента  $[\gamma(V, \lambda_0), \alpha_1]$ . По непрерывности оно выполняется всюду.



Чтобы доказать второе утверждение, будем рассматривать оператор  $R_{\lambda_0}(V)$  как действующий из  $C_{\alpha_1}^n(0, \infty)$  в  $C_{\alpha_1}^n(0, \infty)$  при  $\alpha_1 > \alpha_0$ . Он замкнут и для его ограниченности необходимо и достаточно условие

$$\sup_{0 \leq x < \infty} \int_0^x e^{-\alpha_1 x} \|\Gamma_{\lambda_0}^{-1}(x, y)\| e^{\alpha_0 y} dy < \infty. \quad (16)$$

Из теоремы Банаха <sup>(4)</sup> следует, что (16) необходимо и достаточно для включения

$$R_{\lambda_0}(V) C_{\alpha_0}^n(0, \infty) \subset C_{\alpha_1}^n(0, \infty). \quad (17)$$

В связи с теоремой 1 представляет интерес изучение свойств функции  $\gamma(V, \lambda)$ , которую мы будем называть экспоненциальной характеристикой оператора  $V$ . Легко показать, что функция  $\gamma(V, \lambda)$  полунепрерывна сверху по  $\lambda$  при фиксированном  $V$  и полунепрерывна сверху (в смысле нормы в  $C_{\alpha_0}^n(0, \infty)$ ) по  $V$  при фиксированном  $\lambda$ . Отметим неравенство

$$\gamma(V, \lambda) \leq \frac{N}{|\lambda|} + \nu. \quad (18)$$

Ясно, что при всех  $\lambda \in \rho_{\lambda_0}(V)$  имеет место равенство

$$\gamma(V, \lambda) = \alpha_0.$$

Поэтому в дальнейшем мы, рассматривая  $\gamma(V, \lambda)$ , будем считать, что  $\lambda_0 \in \sigma_{\alpha_0}(V)$ .

В некоторых случаях функция  $\gamma(V, \lambda)$  поддается непосредственному определению. Так например, для вольтеррова оператора  $V$  с ядром  $K(\alpha - y)$ , зависящим от разности аргументов и удовлетворяющим условию

$$\int_0^\infty \|K(x)\| e^{-\alpha_0 x} dx < \infty,$$

$\gamma(V, \lambda)$  (для  $\lambda \in \sigma_{\alpha_0}(V)$ ) есть точная верхняя граница вещественных частей корней уравнения

$$\det(k(w) - \lambda I) = 0 \quad (19)$$

в полуплоскости  $\operatorname{Re} w \geq \alpha$  <sup>(1)</sup>, где  $k(w) = \int_0^\infty K(x) e^{-wx} dx$ .

Дальнейшее изучение свойств экспоненциальной характеристики делает возможным ее определение для значительно более широкого класса вольтерровых операторов. Экспоненциальная характеристика обладает устойчивостью по отношению к возмущениям оператора слагаемыми, «малыми» в том или ином смысле.

**Теорема 2.** Пусть вольтерров оператор  $V$  с ядром  $K(x, y)$  ограничен в  $C_{\alpha_0}^n(0, \infty)$  или матрица-функция  $K(x, y) e^{-\alpha_0(x-y)}$  ограничена в области  $0 \leq y \leq x < \infty$ . Тогда любое из следующих трех условий, накладываемых на возмущающее слагаемое  $\tilde{V}$  с ядром  $\tilde{K}(x, y)$ :

$$1) \lim_{\theta \rightarrow \infty} \sup_{0 \leq x < \infty} \int_0^x \|K(x, y)\| e^{-\alpha_0(x-y)} dy = 0;$$

$$2) \tilde{V} \text{ квазинильпотентно в } C_{\alpha_0}^n(0, \infty) \text{ и коммутирует}^* \text{ с } V;$$

$$3) \lim_{x \geq y \rightarrow \infty} \tilde{K}(x, y) e^{-\alpha_0(x-y)} = 0$$

\* Коммутируемость понимается здесь в смысле коммутируемости ядер.

достаточно для того, чтобы имело место равенство:

$$\gamma(V + \tilde{V}, \lambda) = \gamma(V, \lambda). \quad (20)$$

Достаточность первого и третьего условий следует из теоремы 3 <sup>(1)</sup>.

Возможность перехода от скалярного случая к  $n$ -мерному дает:

**Теорема 3.** Пусть ядро ограниченного в  $C^n_\alpha(0, \infty)$  вольтеррова оператора  $V$  имеет вид  $K(x, y) I_n$ , где  $K(x, y)$  — скалярная функция;  $I_n$  — единичная матрица. Тогда для любой постоянной матрицы  $Q$   $n$ -го порядка с собственными числами  $q_i$  экспоненциальная характеристика вольтеррова оператора  $QV$  выражается формулой

$$\gamma(QV, \lambda) = \max_i \gamma\left(V, \frac{\lambda}{q_i}\right), \quad \lambda \in \sigma_{\alpha_0}(QV). \quad (21)$$

Эта теорема следует из теоремы 4 <sup>(1)</sup>.

Обратимся к функциям вольтеррова оператора <sup>(1)</sup>.

**Теорема 4.** Пусть  $g(V)$  есть функция вольтеррова оператора  $V$  в  $C^n_\alpha(0, \infty)$ , порожденная скалярной функцией  $g(\lambda)$ , удовлетворяющей условию  $g(0) = 0$ . Тогда экспоненциальные характеристики  $\gamma(V, \lambda)$  и  $\gamma(g(V), \lambda)$  вольтеррова оператора  $V$  и его функции  $g(V)$  связаны соотношением

$$\gamma(g(V), \lambda) = \sup \gamma(V, g^{-1}(\lambda)), \quad \lambda \in \sigma_{\alpha_0}(g(V)), \quad (22)$$

где  $g^{-1}(\lambda)$  есть функция, обратная  $g(\lambda)$ , и supremum берется по всем ветвям функции  $g^{-1}(\lambda)$ , если она многозначна.

Доказательство следует из теоремы Денфорда — Тейлора об отображении спектров <sup>(5, 6)</sup> и из <sup>(1)</sup>.

2°. Все результаты, сформулированные нами для однократного вольтеррова оператора, переносятся на оператор  $W_{k,s}$ :

$$W_{k,s} f = \int_0^{x_1} dy_1 \dots \int_0^{x_k} dy_k \int_{\mathfrak{M}} K(x_1, \dots, x_k, P, y_1, \dots, y_k, P') f(y_1, \dots, y_k, P') dP',$$

действующий в  $C^n_\alpha(\mathfrak{M}_{k,s})$  <sup>(1)</sup>.

Теоремы 1, 3 и 4 остаются справедливыми в тех же формулировках. В теореме 2 условия 1) и 3) соответствующим образом видоизменяются, условие 2) остается тем же. Теорема 3 переносится на оператор  $W_{k,s}$ , представляющий собой произведение фредгольмова оператора  $Q$  на  $k$ -кратный вольтерров оператор  $W_{k,0}$ .

Одесский государственный педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

Поступило  
15 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Э. И. Гольденгершель, ДАН, 124, № 6 (1959). <sup>2</sup> М. А. Рутман, Тр. 3-го матем. съезда, 2, 1956. <sup>3</sup> М. А. Рутман, ДАН, 108, № 5 (1956). <sup>4</sup> С. Базах, Курс функционального анализа, 1948, стр. 35. <sup>5</sup> Ф. Рисс, Б. С. Надь, Лекции по функциональному анализу, ИЛ, 1954, стр. 460. <sup>6</sup> А. Е. Тейлор, Acta. Math., 84, № 1—2 (1950).

М. Б. КАПИЛЕВИЧ

# К ТЕОРЕМАМ ЕДИНСТВЕННОСТИ СИНГУЛЯРНЫХ ЗАДАЧ ДИРИХЛЕ — НЕЙМАНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 18 XI 1958)

Рассмотрим в полуплоскости  $y \geq 0$  уравнение

$$u_{xx} + u_{yy} + \frac{a(r)}{y} u_y + F(r) u = 0, \quad (1)$$

полагая, что функции  $a(r) > 0$  и  $F(r)$  ( $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ) ограничены и непрерывны при  $y > 0$  и имеют в окрестности точки  $r = 0$  вид

$$a(r) = \sum_{s=0}^{\infty} a_s r^s, \quad F(r) = \frac{b_0}{r} + \sum_{s=0}^{\infty} b_{s+1} r^s \quad (0 < a_0 < 1). \quad (2)$$

Так как линия вырождения  $y = 0$  уравнения (1) является регулярной особой линией с характеристическими показателями  $\rho_1 = 0$  и  $\rho_2 = 1 - a_0$ , то для (1) важно выделить два семейства решений  $u$  и  $\bar{u}$ , для которых выполняются соответственно условия

$$u_n(x, 0) = \bar{u}(x, 0) = 0, \quad u(0, 0) \neq 0, \quad \bar{u}_n(0, 0) \neq 0, \quad \eta = \left( \frac{y}{1 - a_0} \right)^{1 - a_0}. \quad (3)$$

Будем изучать средние значения этих решений на бесконечном семействе полуокружностей  $\Gamma(0, r) : x^2 + y^2 = r^2, y \geq 0, 0 < r < \infty$ .

Теорема 1. Обозначим через  $M(r)$  интеграл уравнения

$$r M_{rr} + [1 + a(r)] M_r + r F(r) M = 0, \quad (4)$$

ограниченный в точке  $r = 0$ , для которого  $M(0) = 1$ . Тогда все решения  $u(x, y)$  уравнения (1), принадлежащие при  $y \geq 0$  к классу  $L_2$ , удовлетворяют равенству

$$M(r) u(0, 0) = D \int_0^\pi u(r \cos \theta, r \sin \theta) \sin^{a(r)} \theta d\theta, \quad (5)$$

где  $\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + \beta) D = \Gamma(1 + \beta), a_0 = 2\beta$ .

Теорема 2. Дважды непрерывно дифференцируемые решения  $\bar{u}(x, y)$  уравнения (1), равные нулю на линии  $y = 0$ , связаны соотношением

$$r^{1-a_0} \bar{M}(r) \bar{u}_n(0, 0) = \bar{D} \int_0^\pi \bar{u}(r \cos \theta, r \sin \theta) \sin \theta d\theta, \quad (6)$$

в котором  $\sqrt{\pi} (1 - a_0)^{a_0} \Gamma(1/2 - \beta) \bar{D} = 2\Gamma(2 - \beta)$ , а функция  $\bar{M}(r)$  определена условиями:

$$r^2 \bar{M}_{rr} + r \bar{a}(r) \bar{M}_r + \bar{F}(r) \bar{M} = 0, \quad \bar{M}(0) = 1; \quad (7)$$

$$\bar{a}(r) = a(r) - 2a_0 + 3, \quad \bar{F}(r) = r^2 F(r) + (2 - a_0) [a(r) - a_0]. \quad (8)$$



Будем называть  $M$  и  $\bar{M}$  средними значениями функций  $u$  и  $\bar{u}$  на  $\Gamma(0, r)$ , отнесенными к величинам  $u(0, 0)$  и  $\bar{u}_\eta(0, 0)$ , или просто средними значениями этих функций на  $\Gamma$ .

Случай 1. Пусть  $a(r) = a_0$ . Сопоставляя (4) и (7), убеждаемся, что  $\bar{M}$  получается из  $M$  заменой параметра  $a_0$  на  $2 - a_0$ . Если при этом  $F(r) = -b^2$ , то (4) и (7) становятся уравнениями Бесселя, так что здесь

$$M = \bar{I}_\beta(br), \quad \bar{M} = \bar{I}_{1-\beta}(br); \quad \bar{I}_\nu(z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\nu+1)}{\Gamma(s+1)\Gamma(\nu+s+1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2s}. \quad (9)$$

Так как в этом случае (1) не меняется при замене  $x$  на  $x - x_0$ , то (5) и (6) можно также записать в другой форме<sup>(1)</sup>:

$$u(x_0, 0) \bar{I}_\beta(br) = D \int_0^\pi u(x_0 + r \cos \theta, r \sin \theta) \sin^{a_0} \theta d\theta, \quad (10a)$$

$$r^{1-a_0} \bar{u}_\eta(x_0, 0) \bar{I}_{1-\beta}(br) = \bar{D} \int_0^\pi \bar{u}(x_0 + r \cos \theta, r \sin \theta) \sin \theta d\theta. \quad (10b)$$

Если  $|u| \leq m$ ,  $|\bar{u}| \leq \bar{m}$  на  $\Gamma(x_0, r)$ , то при  $0 < a_0 < 1$

$$|u(x_0, 0)| \leq m, \quad |\bar{u}_\eta(x_0, 0)| \leq 2\bar{D} \bar{m} r^{a_0-1}. \quad (11)$$

При возрастании параметра  $a_0$  функция  $M$  монотонно убывает, а  $\bar{M}$  монотонно возрастает. При  $r \rightarrow \infty$  средние  $M$  и  $\bar{M}$  монотонно растут, причем, как показывают асимптотические представления для функций Бесселя<sup>(2)</sup>, это возрастание имеет экспоненциальный характер. Обозначим  $M_{ij}$  значения средних, отвечающие параметрам  $a_0 = \alpha_i$ ,  $b = \nu_j$  ( $i, j = 1, 2$ ). Тогда имеют место следующие интегральные соотношения, характеризующие зависимость функции  $M$  от величин  $a_0$ ,  $b$  и  $r$ :

$$M_{21}(r) = \int_0^1 K_1 M_{11}(rt) dt, \quad M_{22}(r_2) = \int_0^1 K_2 M_{11}(r_1 \sqrt{t}) dt. \quad (12)$$

Здесь

$$K_1 = A_1 t^{\alpha_1} (1-t)^{\alpha_2-\alpha_1-1} \bar{I}_{\beta_2-\beta_1-1/2}[\nu_1 r (1-t)] \quad (\alpha_2 > \alpha_1 > 0),$$

$$K_2 = A_2 t^{\beta_1} (1-t)^{\beta_2-\beta_1-1} \bar{I}_{\beta_2-\beta_1-1}[\sqrt{(\nu_2^2 r_2^2 - \nu_1^2 r_1^2)} (1-t)],$$

$$A_1 = \frac{2\Gamma(\alpha_2)}{\Gamma(1+\alpha_1)\Gamma(\alpha_2-\alpha_1)}, \quad A_2 = \frac{\Gamma(1+\beta_2)}{\Gamma(1+\beta_1)\Gamma(\beta_2-\beta_1)}, \quad 2\beta_i = \alpha_i \quad (i = 1, 2).$$

Случай 2. Полагаем теперь  $a(r) = a_0 + a_1 r$ ,  $rF(r) = -(c + b^2 r)$ . При этом  $M$  и  $\bar{M}$  приводятся к конфлюэнтным гипергеометрическим функциям:

$$M = e^{kr} {}_1F_1\left[\frac{1}{A}(c - k - ka_0), 1 + a_0; Ar\right] \quad (A \neq 0), \quad (13a)$$

$$\bar{M} = e^{\bar{k}r} {}_1F_1\left[\frac{1}{\bar{A}}(c - 3\bar{k} + \bar{k}a_0), 3 - a_0; \bar{A}r\right] \quad (\bar{A} \neq 0). \quad (13b)$$

Здесь  $A = -(2k + a_1) = \sqrt{a_1^2 + 4b^2}$ ,  $\bar{A} = -(2\bar{k} + a_1) = \sqrt{A^2 - 4a_1(2 - a_0)}$ .

При  $c = -(1 + a_0)(k + a_1)$ ,  $2c = -a_1(1 + a_0)$ ,  $c = k(a_0 - 1) - a_1$  функция (13a) вырождается и дает, соответственно:

$$M = e^{cr/(1+a_0)}, \quad M = e^{-a_1 r/2} \bar{I}_\beta\left(\frac{Ar}{2}\right), \quad M = \frac{a_0 \Upsilon(a_0; Ar)}{(Ar)^{a_0} e^{(k+a_1)r}}, \quad (13c)$$

где  $\gamma(a; z)$  — неполная гамма-функция Эйлера <sup>(3)</sup>. Заменяя в этих формулах  $a_0$ ,  $k$  и  $A$  на  $2 - a_0$ ,  $\bar{k}$  и  $\bar{A}$ , получим аналогичные выражения для  $\bar{M}(r)$ , когда  $c = (a_0 - 3)(\bar{k} + a_1)$ ,  $2c = a_1(a_0 - 3)$ ,  $c = \bar{k}(1 - a_0) - a_1$ .

Наконец, полагая  $A = \bar{A} = 0$ ,  $2B = 2c + a_1(1 + a_0)$ ,  $2\bar{B} = 2c + a_1(3 - a_0)$ , находим:

$$M = e^{-a_1 r/2} \bar{I}_{a_0}(2\sqrt{Br}), \quad \bar{M} = e^{-a_1 r/2} \bar{I}_{2-a_0}(2\sqrt{Br}). \quad (13d)$$

Равенства, подобные формулам (12), имеют место и в рассматриваемом случае. Так например, если  $a(r) = a_0$ ,  $rF(r) = -(c + b^2 r)$ , то, обозначая через  $M_{ijk}$  значения  $M$  при  $a_0 = \alpha_i$ ,  $b = \nu_j$ ,  $c = c_k$  ( $i, j, k = 1, 2$ ), получим следующую интегральную теорему сложения для функции  $M(a_0, b, c, r)$ :

$$M_{212} = \int_0^1 \kappa(t) M_{111}[r(1-t)] dt; \quad \Gamma(1 + \alpha_1) \Gamma(\alpha_2 - \alpha_1) B_1 = \Gamma(1 + \alpha_2), \quad (14a)$$

причем  $\kappa = B_1 e^{-\nu_1 r t} t^{\alpha_2 - \alpha_1 - 1} (1-t)^{\alpha_1} F_1[(\alpha_2 - \alpha_1)/2 + (c_2 - c_1)/2\nu_1, \alpha_2 - \alpha_1; t]$ . Эта формула, как и (12), верна только при  $\alpha_2 > \alpha_1 > 0$ ; однако подобные соотношения имеют место и для  $\alpha_2 = \alpha_1$ . Так например, при  $\nu = 1 + a_0$ ,  $2b\mu = c + b(1 + a_0)$ ,  $\nu > \mu > 0$ ,  $\Gamma(\nu) = \Gamma(\mu) \Gamma(\mu - \nu) B_2$  находим

$$M(a_0, b, c, r) = B_2 e^{-br} \int_0^1 t^{\mu-1} (1-t)^{\nu-\mu-1} M[a_0, b, b(1+a_0), 2rt] dt.$$

Аналогичными равенствами связаны функции  $M_{ijk}(r_1)$  со средними  $\bar{M}_{ijk}(r_2)$ . Подобные формулы связи, осуществляющие аналитическое продолжение функций  $M, \bar{M}$  из одной области изменения величин  $a_0, a_1, b, c, r$  в другую, могут быть получены и в общем случае (2). Доказанные теоремы о среднем полезны при исследовании проблемы единственности сингулярных задач Дирихле — Неймана для уравнения (1).

Введем в (1) вместо  $y$  переменную  $\eta$  и положим  $a(r) = a_0$ . Это дает

$$\eta^p u_{xx} + u_{\eta\eta} + \eta^p F(r) u = 0 \quad (p(1 - a_0) = 2a_0). \quad (15)$$

Построим в полуплоскости  $\eta \geq 0$  область  $\Delta$ , контур которой  $\gamma$  состоит из отрезка  $AB(-R, R)$  оси  $x$  и нормальной кривой  $r = R$ , проходящей через точки  $A$  и  $B$ . Будем рассматривать два решения  $u$  и  $\bar{u}$  уравнения (15), ограниченные и непрерывные вместе со своими производными второго порядка в любой точке  $(x, \eta) \in \Delta$  и принимающие на  $\gamma$  значения

$$u|_{r=R} = f(x), \quad u_\eta(x, 0) = \nu(x), \quad (16a)$$

$$\bar{u}|_{r=R} = \varphi(x), \quad \bar{u}_\eta(x, 0) = \tau(x), \quad (16b)$$

где  $\tau, \nu, f$  и  $\varphi$  — конечные и непрерывные на интервале  $(-R, R)$  функции, для которых  $\dot{f}_\eta(x) = \nu(x)$ ,  $\varphi(x) = \tau(x)$  при  $x = \pm R$ ,  $\eta = 0$ .

**Теорема 3.** Если функция  $F(r)$  не положительна в области  $\Delta$ , а  $0 < a_0 < 1$ , то задачи (16) имеют единственное решение в случае  $c \neq 0$  при  $p \geq 1$  и для  $c = 0$  при  $p \geq 0$ .

Эта теорема не выполняется, если  $F(r) > 0$ . Действительно, как известно из теорем Штурма, интегралы  $M$  и  $\bar{M}$  уравнений (4) и (7) будут при  $F(r) > 0$  колеблющимися функциями, поэтому, в силу формул (5) и (6), множество нулей этих функций определяет те значения  $R$ , для которых существуют решения  $u$  и  $\bar{u}$  с нулевыми краевыми данными (16) на  $\gamma$ , но не равные тождественно нулю в области  $\Delta$  уже потому, что для них возможны условия  $u(0, 0) \neq 0$ ,  $\bar{u}_\eta(0, 0) \neq 0$ .

Примерами таких решений при  $a(r) = a_0$ ,  $F(r) = k^2$  служат функции

$$u(n, \beta, k, x, y) = r^n \bar{J}_{n+\beta}(kr) C_n^\beta(t) \quad \left(t = \frac{x}{r}\right), \quad (17a)$$

$$\bar{u}(n, \beta, k, x, y) = y^{1-a_0} r^n \bar{J}_{n+1-\beta}(kr) C_n^{1-\beta}(t) \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (17b)$$

Назовем проблемами  $D$  и  $\bar{D}$  задачи (16a) и (16b) соответственно при условии, что  $\tau(x) = \nu(x) = 0$ , и обозначим через  $\lambda_{n+\beta}^{(\nu)}$  и  $\lambda_{n+1-\beta}^{(\nu)}$  ( $\nu = 1, 2, \dots$ ) расположенные в порядке возрастания корни уравнений  $\bar{J}_{n+\beta}(\lambda) = 0$  и  $\bar{J}_{n+1-\beta}(\lambda) = 0$  ( $\lambda = kR$ ). Тогда собственным числам

$$k_{n+\beta}^{(\nu)} = \frac{1}{R} \lambda_{n+\beta}^{(\nu)}, \quad k_{n+1-\beta}^{(\nu)} = \frac{1}{R} \lambda_{n+1-\beta}^{(\nu)} \quad (18)$$

отвечают для области  $\Delta$  собственные функции  $u_n^{(\nu)} = u(n, \beta, k_{n+\beta}^{(\nu)}, x, y)$  и  $\bar{u}_n^{(\nu)} = \bar{u}(n, \beta, k_{n+1-\beta}^{(\nu)}, x, y)$  задач  $D$  и  $\bar{D}$  соответственно. При этом известные свойства нулей функций Бесселя и полиномов Гегенбауэра дают нам представление о характере смещения узловых линий собственных функций при переходе от значений  $\beta = 0$  к величинам  $\beta > 0$ . Так например,  $k_{n+\beta}^{(\nu)} > k_{n+0}^{(\nu)}$ ,  $k_{n+1-\beta}^{(\nu)} < k_{n+1-0}^{(\nu)}$ ,  $k_{n+\beta}^{(\nu)} < k_{n+1-\beta}^{(\nu)}$ , где  $k_{n+0}^{(\nu)}$  и  $k_{n+1-0}^{(\nu)}$  — собственные числа тех же задач для уравнения колебаний ( $\beta = 0$ ). Как показывают известные неравенства Маркова — Стильбеса — Сеге (4-6) для нулей полиномов Гегенбауэра, изогональное\* расположение узловых линий собственных функций имеет место только если  $\beta = 0$  и нарушается при всех других значениях  $\beta$ .

Замечание. Равенства (5), (6), (10) становятся тривиальными для тех решений  $v(x, \eta)$  и  $\bar{v}(x, \eta)$  уравнения (15), у которых  $v(0, 0) = \bar{v}(0, 0) = 0$ . Для таких решений доказывается:

Теорема 4. Пусть  $v$  и  $\bar{v} \in L_2$ ,  $v(0, 0) = v_\eta(x, 0) = 0$ ,  $\bar{v} = x\eta\omega(x, \eta)$ , где  $\omega(x, \eta)$  ограничена при  $\eta = 0$  вместе со своими производными второго порядка, причем  $v_x(0, 0) \neq 0$  и  $\bar{v}_{x\eta}(0, 0) \neq 0$ . Тогда, полагая  $G(\bar{a}, z) = rz_{rr} + \bar{a}z_r + rF(r)z$ ,  $G(3+a_0, M) = G(5-a_0, \bar{M}) = 0$ ,  $M(0) = \bar{M}(0) = 1$ , получим:

$$rM(r)v_x(0, 0) = D_1 \int_0^\pi v \sin^2 \theta \cos \theta d\theta, \quad (19a)$$

$$r^{2-a_0} \bar{M}(r)v_{x\eta}(0, 0) = \bar{D}_1 \int_0^\pi v \sin 2\theta d\theta, \quad (19b)$$

$$\sqrt{\pi} \Gamma(1/2 + \beta) D_1 = 2\Gamma(2 + \beta), \quad \sqrt{\pi} (1 - a)^a \Gamma(1/2 - \beta) \bar{D}_1 = 2\Gamma(3 - \beta).$$

Московский вечерний  
металлургический институт

Поступило  
16 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Weinstein, Trans. Am. Math. Soc., 63, № 2, 342 (1948). <sup>2</sup> Г. Н. Ватсон, Теория бесселевых функций, М., 1949. <sup>3</sup> A. Erdelyi, W. Magnus, F. Oberhettinger, F. Tricomi, Higher Transcendental Functions, 2, 1953, p. 133. <sup>4</sup> A. Markoff, Math. Ann., 27, H. 1, 177 (1886). <sup>5</sup> T. J. Stieltjes, Acta Math. 9, 385 (1887). <sup>6</sup> G. Szegő, Trans. Am. Math. Soc., 39, № 1, 1 (1936).

\* При  $\beta = 0$  имеет место закон изогональности узловых линий, в силу которого нулевые линии собственных функций, проходящие через одну точку, пересекаются под равными углами (изогонально).



Г. И. КАЦ

## ОБОБЩЕННЫЕ ФУНКЦИИ НА ЛОКАЛЬНО КОМПАКТНЫХ ГРУППАХ И РАЗЛОЖЕНИЕ РЕГУЛЯРНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 20 XI 1958)

1. Обозначим через  $H$  сепарабельное гильбертово пространство и через  $G$  локально компактную группу, удовлетворяющую второй аксиоме счетности; представление группы  $G$  непрерывно и унитарно. Под кольцом операторов в  $H$  понимается слабо замкнутое симметрическое кольцо ограниченных операторов.

Каждому коммутативному кольцу операторов  $C$  в  $H$  соответствует разложение  $H$  в непрерывную прямую сумму гильбертовых пространств:  $L^{(\lambda)}: H = \int L^{(\lambda)} d\sigma$ . Под этим понимается изометрическое отображение  $H$  на пространство вектор-функций со значениями из  $L^{(\lambda)}$  <sup>(1)</sup>. Элемент  $f \in H$  отождествляем с соответствующей ему вектор-функцией  $f = \{f(\lambda)\}$ . Кольцо  $C$  состоит из всех ограниченных функций некоторого самосопряженного оператора  $Q$ ;  $\sigma$  — спектральная мера  $Q$ .

Пусть  $C'$  — кольцо всех операторов, коммутирующих с операторами кольца  $C$ . Для любого  $A \in C'$  имеем

$$Af = \{A(\lambda) f(\lambda)\} \quad (f \in H), \quad (1)$$

где  $A(\lambda)$  — ограниченный оператор в  $L^{(\lambda)}$ . В частности, если  $A = \alpha(Q) \in C$ , то  $Af = \alpha(Q)f = \{\alpha(\lambda) f(\lambda)\}$ .

Применим теорему Маутнера <sup>(1, 2)</sup> о разложении представления локально компактной группы на неприводимые к регулярному представлению группы  $G$ .  $L_2(G)$  — гильбертово пространство функций на  $G$ , суммируемых с квадратом относительно лево-инвариантной меры. Операторы левых сдвигов  $L_g: f(x) \rightarrow f(g^{-1}x)$  ( $g, x \in G$ ) определяют в  $L_2(G)$  регулярное представление. Через  $S$  обозначим кольцо, порожденное операторами  $L_g$ . Пусть  $C$  — некоторое максимальное коммутативное кольцо, принадлежащее  $S'$ , и  $L_2(G) = \int L^{(\lambda)} d\sigma$  — соответствующее разложение  $L_2(G)$  в непрерывную сумму. Для каждого  $g \in G$  имеем  $L_g f = \{L_g(\lambda) f(\lambda)\}$ . При почти всех  $\lambda$  операторы  $L_g(\lambda)$  определяют в соответствующих  $L^{(\lambda)}$  неприводимые представления группы  $G$ . Этот результат неудовлетворителен в том смысле, что отдельные «неприводимые слагаемые»  $L^{(\lambda)}$  не только не являются подпространствами  $L_2(G)$ , но даже никак не связаны с функциями на группе. В то же время классический интеграл Фурье  $f(x) = \int c(\lambda) e^{i\lambda x} d\lambda$  может быть истолкован как разложение регулярного представления группы сдвигов на оси в непрерывную сумму одномерных представлений, при этом каждое «слагаемое» реализуется в виде функций, пропорциональных  $e^{i\lambda x}$ . Таким образом,  $L^{(\lambda)}$  состоят из функций на группе, хотя и не принадлежащих  $L_2(G)$ . Аналогичный результат для классических групп получен И. М. Гельфандом и М. А. Наймарком (см., например, <sup>(3)</sup>).

Цель настоящей заметки — показать, что разложение регулярного представления группы  $G$  на неприводимые может быть интерпретировано как разложение на сумму неприводимых представлений, действующих в подпространствах  $H^{(\lambda)}$  надлежащим образом построенного пространства обобщенных функций. Более того, пространства  $H^{(\lambda)}$  функциональны в том смысле, что каждое содержит плотное подмножество элементов типа функций.

2. Под системой обобщенных элементов гильбертова пространства  $H$  понимаются системы, построенные в <sup>(4)</sup>. Каждая такая система определяется некоторым оператором  $T$ . Через  $H_T$  ( $H \supseteq H_T$ ) обозначим пространство обобщенных элементов, через  $D_T$  — пространство основных элементов.  $(\varphi, S)$  — значение функционала, определенного обобщенным элементом,  $S$  на основном элементе  $\varphi$ . Для определенного класса систем —  $H$ -систем — имеет место теорема типа теоремы И. М. Гельфанда и А. Г. Костюченко <sup>(5)</sup>. Это значит, что для данной  $H$ -системы любой самосопряженный оператор имеет полную систему обобщенных собственных элементов, принадлежащих  $H_T$ . Из п. 1 следует, что пространства  $L^{(\lambda)}$ , являющиеся «слагаемыми» в разложении  $H$  в непрерывную сумму, можно рассматривать как собственные подпространства самосопряженного оператора  $Q$ . Следовательно, они могут быть интерпретированы как подпространства пространства обобщенных элементов  $H_T$  данной  $H$ -системы. Точный смысл этого утверждения сформулирован ниже.

**Теорема 1.** Пусть  $H_T$  — пространство обобщенных элементов фиксированной  $H$ -системы данного гильбертова пространства  $H$ ;  $C$  — коммутативное кольцо операторов в  $H$  и  $H = \int L^{(\lambda)} d\sigma$  — соответствующее разложение в непрерывную прямую сумму. Существует множество  $\Lambda$  полной  $\sigma$ -меры, для каждой точки  $\lambda$  которого определено подпространство  $H^{(\lambda)} \subseteq H_T$  (вообще говоря, не замкнутое), так что:

1) В  $H^{(\lambda)}$  можно ввести скалярное произведение так, что  $H^{(\lambda)}$  оказывается гильбертовым пространством, изометричным  $L^{(\lambda)}$ . Пусть

$$a(\lambda) \longleftrightarrow a^{(\lambda)} \quad (a(\lambda) \in L^{(\lambda)}, a^{(\lambda)} \in H^{(\lambda)}) \quad (2)$$

соответствующее изометрическое отображение.

2) Для каждого  $f \in H$  можно определить при почти всех  $\lambda$  семейство обобщенных элементов  $f^{(\lambda)} \in H_T$  такое, что

$$f = \int f^{(\lambda)} d\sigma, \quad Af = \alpha(Q)f = \int \alpha(\lambda) f^{(\lambda)} d\sigma \quad (A \in C) \quad (3)$$

(интеграл понимается в слабом смысле:  $(\varphi, f) = \int (\varphi, f^{(\lambda)}) d\sigma$  для всех  $\varphi \in D_T$ ). Семейство  $f^{(\lambda)}$  определяется элементом  $f \in H$  однозначно с точностью до множества меры нуль. Для каждого  $f \in H$  почти всюду  $f^{(\lambda)} \in H^{(\lambda)}$ .

3) Система подпространств  $\{H^{(\lambda)}\}$  единственна в следующем смысле: если  $\{H'^{(\lambda)}\}$  — другая система, удовлетворяющая условиям 1), 2), то  $H^{(\lambda)} = H'^{(\lambda)}$  при почти всех  $\lambda$ .

4) Подпространства  $H^{(\lambda)}$  попарно не пересекаются и их замкнутая линейная оболочка совпадает с  $H_T$ .

5) Пусть  $A \in C'$  и оператор  $A$  ограничен по норме пространства  $H_T$ . Продолжим его по непрерывности на все  $H_T$ . Для любого  $f \in H$  имеем  $Af = \int Af^{(\lambda)} d\sigma$ . Для почти всех  $\lambda$  подпространства  $H^{(\lambda)}$  приводят оператор  $A$  и в силу соответствий (2) и (1)

$$A(\lambda)a(\lambda) \longleftrightarrow Aa^{(\lambda)} \quad \text{для всех } a^{(\lambda)} \in H^{(\lambda)}.$$

3. Применим теорему 1 к разложению регулярного представления.

**Теорема 2.** Пусть  $G$  — локально компактная группа, порождаемая некоторой компактной окрестностью единицы (в частности, связная локально компактная группа). В пространстве  $H = L_2(G)$  можно ввести такую  $H$ -систему обобщенных элементов, что:

1) Операторы сдвига  $L_g$  ограничены по норме пространства обобщенных элементов и, следовательно, определены во всем  $H_T$ .

2) Пусть

$$H = \int L^{(\lambda)} d\sigma, \quad L_g f = \{L_g(\lambda) f(\lambda)\} \quad (f \in H, g \in G) \quad (4)$$

некоторое разложение регулярного представления на неприводимые. Согласно теореме 1 построим по разложению (4) систему подпространств  $\{H^{(\lambda)}\}$ . Каждое  $H^{(\lambda)}$  является гильбертовым пространством относительно соответствующим образом введенного скалярного произведения (теорема 1, 1).

Почти все подпространства  $H^{(\lambda)}$  приводят операторы  $L_g$ . Операторы  $L_g$  определяют в гильбертовом пространстве  $H^{(\lambda)}$  неприводимое представление группы  $G$ , унитарно эквивалентное в силу соответствия (2) представлению  $L_g(\lambda)$  в  $L^{(\lambda)}$ . Имеем

$$L_g f = \int L_g f^{(\lambda)} d\sigma \quad \text{для всех } g \in G, f \in H.$$

3) Пространство  $H$  содержит плотное подмножество элементов  $f$ , для каждого из которых почти все  $f^{(\lambda)}$  являются непрерывными функциями  $f^{(\lambda)}(x)$  (вообще говоря, не принадлежащими  $H$ ). Для таких элементов  $f$  при всех  $x \in G$  имеем

$$f(x) = \int f^{(\lambda)}(x) d\sigma.$$

В почти каждом подпространстве  $H^{(\lambda)}$  обобщенные элементы  $f^{(\lambda)}(x)$  образуют плотное подмножество.

**Замечание 1.** Теорема 2 остается, по-видимому, справедливой для любой локально компактной группы (удовлетворяющей второй аксиоме счетности). Такое обобщение может быть получено теми же методами, что и доказательство теоремы 2, но с использованием более общей конструкции обобщенных функций, нежели примененная в (4).

**Замечание 2.** Вместо разложения по максимальному коммутативному кольцу  $C \subset S'$  можно рассмотреть разложение по центру кольца  $S$ ; тогда результаты теоремы 2 переносятся на центральное разложение регулярного представления.

4. Для успешного применения аппарата обобщенных функций существенно, чтобы пространство основных функций  $D_T$  состояло из возможно более «хороших» функций. Достаточно, чтобы  $D_T$  содержало плотное подпространство  $D_0$ , состоящее из таких функций, так как каждый непрерывный функционал на  $D_T$  однозначно определяется своими значениями на  $D_0$ . Ниже опишем такое подпространство для системы обобщенных функций, построенной в теореме 2.

Согласно одной теореме Ямабе (см. (6)) локально компактная группа  $G$  содержит открытую проективно-лиеву подгруппу  $G_0$ . Группа  $G_0$  называется проективно-лиевой, если она содержит такую цепочку компактных нормальных делителей  $N_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), что фактор-группа по каждому из них является группой Ли и в каждой окрестности единицы содержится нормальный делитель цепочки. Нормальные делители  $N_n$  являются подгруппами группы  $G$ . Через  $G_n$  обозначим однородное пространство левых классов смежности группы  $G$  по компактной подгруппе  $N_n$ . Очевидно,



$G_n$  — бесконечно дифференцируемое (даже аналитическое) многообразие. Каждая функция на  $G$ , постоянная на левых классах смежности по подгруппе  $N_n$ , может рассматриваться как функция на  $G_n$ , и обратно.

Теорема 3. Система обобщенных элементов, фигурирующая в теореме 2, может быть выбрана так, что  $D_T$  содержит в качестве плотного подмножества пространство  $D_0$ , описываемое следующим образом: функция на группе  $G$  принадлежит  $D_0$  тогда и только тогда, когда она постоянна на левых классах смежности по какой-нибудь из подгрупп  $N_n$  и, будучи рассмотрена как функция на  $G_n$ , является финитной бесконечно дифференцируемой функцией.

Очевидно, все функции из  $D_0$  финитны и непрерывны. Если группа  $G$  является группой Ли, то  $D_0$  — пространство всех финитных бесконечно дифференцируемых функций.

5. В заключение отметим теорему, легко следующую из сформулированной выше теоремы Маутнера и того, что  $D_0$  плотно в  $H$ .

Теорема 4. Почти все неприводимые представления в данном разложении регулярного представления проективно-лиевой (в частности, любой связной локально компактной) группы являются представлениями групп Ли.<sup>4</sup>

Иначе говоря, операторы каждого такого представления постоянны на классах смежности по нормальному делителю, фактор-группа по которому является группой Ли.

Поступило  
18 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Наймарк, С. В. Фомин, Усп. матем. наук, 10, № 2, 111 (1955).  
<sup>2</sup> F. J. Mautner, Ann. Math., 51, № 2, 1 (1950). <sup>3</sup> И. М. Гельфанд, М. А. Наймарк, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 36 (1950). <sup>4</sup> Г. И. Кац, ДАН, 119, № 1, 19 (1958). <sup>5</sup> И. М. Гельфанд, А. Г. Костюченко, ДАН, 103, № 3, 349 (1955). <sup>6</sup> В. М. Глушков, Усп. матем. наук, 12, № 2, 3 (1957).

М. Г. КРЕЙН

**ОБ ИНТЕГРАЛЬНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ НЕПРЕРЫВНОЙ  
ЭРМИТОВО ИНДЕФИНИТНОЙ ФУНКЦИИ С КОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ  
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КВАДРАТОВ \***

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 26 XI 1958)

Пусть  $x$  — некоторое целое неотрицательное число. Обозначим через  $\mathfrak{F}_{x;a}$  ( $0 < a \leq \infty$ ) класс непрерывных эрмитовых функций  $f(x) = \overline{f(-x)}$  ( $-a < x < a$ ), обладающих следующим свойством: каковы бы ни были числа  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) из открытого справа интервала  $[0, a)$ , эрмитова форма

$$\sum_{j,k=1}^n f(x_j - x_k) \xi_k \bar{\xi}_j$$

имеет не более чем  $x$  отрицательных квадратов, и хотя бы одна из таких форм имеет точно  $x$  отрицательных квадратов.

Теория функций  $f(x)$  класса  $\mathfrak{F}_{1;\infty}$ , удовлетворяющих дополнительному требованию  $f(0) < 0$ , непосредственным образом связана с теорией винтовых линий в пространстве Лобачевского бесконечного числа измерений. Интегральные представления таких функций  $f(x) \in \mathfrak{F}_{1;\infty}$  были получены автором еще 1948 г. (см. <sup>(1)</sup>), а также <sup>(2)</sup>), где приведен подробный вывод этих представлений с одновременным их обобщением на случай функций  $f(x)$  класса  $\mathfrak{F}_{1;\infty}$ ,  $f(0) < 0$ .

Здесь будут получены интегральные представления для любых функций  $f(x) \in \mathfrak{F}_{x;\infty}$  ( $x > 0$ ).

1. Пусть  $Q(\lambda) = \lambda^x + q_1 \lambda^{x-1} + \dots + q_x$  — некоторый многочлен с комплексными коэффициентами. Обозначим через  $\mathfrak{F}_{Q;a}$  ( $0 < a \leq \infty$ ) класс непрерывных эрмитовых функций  $f(x) = \overline{f(-x)}$  ( $-a < x < a$ ), обладающих свойством

$$\int_0^a \int_0^a f(x-s) Q\left(-i \frac{d}{ds}\right) \varphi(s) \overline{Q\left(-i \frac{d}{dx}\right) \varphi(x)} ds dx,$$

где  $\varphi(x)$  ( $0 \leq x < a$ ) — произвольная  $x$  раз непрерывно дифференцируемая функция, тождественно равная нулю в некоторой левой окрестности точки  $x = a$  и удовлетворяющая условиям

$$\varphi(0) = \varphi'(0) = \dots = \varphi^{(x-1)}(0) = 0.$$

Если функция  $\varphi$  удовлетворяет перечисленным условиям, то функция

$$\psi(x) = Q\left(-i \frac{d}{dx}\right) \varphi \quad (0 \leq x < a) \quad (1)$$

будет обладать свойствами:

\* Результаты настоящего сообщения были доложены автором 16 IV 1958 г. на заседании Физико-математического отделения Академии наук УССР.

1) функция  $\phi(x)$  ( $0 \leq x < a$ ) непрерывна и обращается тождественно в нуль в некоторой левой окрестности точки  $x = a$ ;

2) функция  $\overline{\phi(x)}$  ортогональна к любому решению  $\omega(x)$  уравнения

$$Q\left(i \frac{d}{dx}\right) \omega(x) = 0,$$

т. е.

$$\int_0^a \phi(x) \omega(x) dx = 0.$$

Обратно, если функция  $\phi(x)$  ( $0 \leq x < a$ ) удовлетворяет условиям 1) и 2), то найдется функция  $\varphi(x)$ , удовлетворяющая перечисленным условиям и такая, что имеет место (1).

Без труда устанавливаются следующие предложения.

1°. Если  $f \in \mathbb{P}_{Q;a}$ , а  $Q_1(\lambda) = \lambda^{k_1} + \dots$  — любой многочлен такой, что произведение  $Q_1(\lambda) \overline{Q_1(\lambda)}$  делится без остатка на произведение  $Q(\lambda) \overline{Q(\lambda)}$ , то  $f \in \mathbb{P}_{Q;a}$ .

2°. Если  $f \in \mathbb{P}_{Q;a}$ , то при некотором  $x_1 \leq x$  также  $f \in \mathbb{P}_{x_1;a}$ . Обозначим через  $L_{Q;a}$  множество всех функций  $\phi$ , удовлетворяющих условиям 1) и 2). С помощью функции  $f \in \mathbb{P}_{Q;a}$  ( $f \neq 0$ ) на  $L_{Q;a}$  можно определить симметричное скалярное произведение  $(\phi_1, \phi_2)$ , положив

$$(\phi_1, \phi_2) = \int_0^a \int_0^a f(x-s) \phi_1(s) \overline{\phi_2(x)} ds dx.$$

Рассмотрим линейное множество  $D$  всех непрерывно дифференцируемых функций  $\phi \in L_{Q;a}$  таких, что  $\phi(0) = 0$ . Очевидно,  $D$  плотно в  $L_{Q;a}$ . Определим на  $D$  оператор  $H$ , полагая  $H\phi = i(d/dx)\phi$  ( $\phi \in D$ ). Легко видеть, что  $(H\phi_1, \phi_2) = (\phi_1, H\phi_2)$  ( $\phi_1, \phi_2 \in D$ ).

Пусть  $\alpha_j$  ( $j = 1, 2, \dots, r$ ) — все различные вещественные нули многочлена  $Q(\lambda)$ , а  $k_j$  ( $j = 1, 2, \dots, r$ ) — их кратности. Положим

$$Q_0(\lambda) = \prod_{j=1}^r (\lambda - \alpha_j)^{k_j}.$$

Для любого  $\phi \in L_{Q;a}$  положим

$$\Phi(\phi; \lambda) = \frac{1}{Q_0(\lambda)} \int_0^a e^{-i\lambda x} \phi(x) dx.$$

Это выражение является целой функцией  $\lambda$ . Утверждение справедливо при замене  $Q_0$  на  $Q$ , и в таком виде оно эквивалентно требованию 2) для функции  $\phi$ .

Нетрудно видеть, что функционал  $\Phi(\phi; \lambda)$  является направляющим для эрмитова оператора  $H$ . Отсюда на основании общей теоремы (3, 4) можно утверждать, что существует неубывающая функция  $\sigma(\lambda)$  ( $-\infty < \lambda < \infty$ ,  $\sigma(0) = 0$ ) такая, что

$$(\phi_1, \phi_2) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\phi_1; \lambda) \overline{\Phi(\phi_2; \lambda)} d\sigma(\lambda) \quad (\phi_1, \phi_2 \in L_{Q;a}).$$

Отправляясь от этого результата, сравнительно нетрудно уже установить следующее предложение:

**Теорема 1.** Для того чтобы некоторая функция  $f(x)$  ( $-a < x < a$ ) принадлежала классу  $\mathbb{P}_{Q;a}$ , необходимо и достаточно, чтобы она допускала абсолютно сходящееся интегральное представление

$$f(x) = h_p(x) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\lambda x} - S_p(x; \lambda)}{Q_0^2(\lambda)} d\sigma(\lambda) \quad (-a < x < a), \quad (1)$$



где  $\sigma(\lambda) = \sigma(\lambda - 0)$  ( $-\infty < \lambda < \infty$ ;  $\sigma(0) = 0$ ) — некоторая неубывающая функция;  $S_\rho(x; \lambda)$  ( $\rho > 0$ ) — какая-либо поправка, регуляризирующая интеграл, а  $h_\rho(x) = h_\rho(-x)$  — соответственно подобранное эрмитово решение однородного уравнения

$$\bar{Q}\left(-i \frac{d}{dx}\right) Q\left(-i \frac{d}{dx}\right) h = 0. \quad (3)$$

Если  $a = \infty$ ,  $f \in \mathfrak{P}_{Q;a}$ , то функция  $\sigma(\lambda)$  в представлении (2) определяется единственным образом.

Поясним, что функция  $S_\rho(x; \lambda)$  ( $\rho > 0$ ) называется регуляризир ующей поправкой в интеграле (2), если  $S_\rho(x; \lambda) = 0$  при  $|\lambda| > \rho$ , а при  $|\lambda| \leq \rho$  функция  $S_\rho(x; \lambda)$  равна произведению  $Q_0^2(\lambda)$  на сумму главных частей функции  $e^{i\lambda x}/Q_0^2(\lambda)$  относительно всех ее полюсов.

Чтобы избежать неопределенности в интеграле (2), мы будем всегда предполагать, что точки  $\pm \rho$  являются точками непрерывности функции  $\sigma(\lambda)$ . Очевидно, изменение выбора  $\rho$  всегда может быть компенсировано соответствующим изменением выбора решения  $h_\rho$  уравнения (3).

Отметим, что условие абсолютной сходимости интеграла (2) эквивалентно тому, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\sigma(\lambda)}{(1 + \lambda^2)^m} < \infty,$$

где  $m$  — степень многочлена  $Q_0(\lambda)$ .

2. Если  $f \in \mathfrak{P}_{x;\infty}$ , то при любом достаточно малом  $h > 0$  последовательность  $\{c_p^{(h)}\}_{p=-\infty}^{\infty}$ , где  $c_p^{(h)} = f(p h)$  ( $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ), обладает тем свойством, что все отрезки бесконечной эрмитовой формы

$$\sum_{p,q=0}^{\infty} c_{p-q}^{(h)} \xi_q \bar{\xi}_p, \quad (4)$$

начиная с некоторого, имеют точно  $x$  отрицательных квадратов. В этом случае (см. <sup>(2)</sup> или <sup>(5)</sup>, § 19) всегда найдется одна и только одна последовательность комплексных чисел  $\alpha_0 = 1, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_x$  такая, что форма (4) будет иметь неотрицательное значение, коль скоро

$$\xi_p = \alpha_0 \eta_p + \alpha_1 \eta_{p-1} + \dots + \alpha_x \eta_{p-x} \\ (p = 0, 1, 2, \dots; \eta_{-1} = \eta_{-2} = \dots = \eta_{-x} = 0),$$

где  $\{\eta_p\}_0^\infty$  — любая последовательность комплексных чисел, все члены которой, начиная с некоторого, равны нулю. Отсюда путем соответствующего предельного перехода ( $h \rightarrow 0$ ) получается первая часть следующего предложения.

**Теорема 2.** Всякой функции  $f \in \mathfrak{P}_{x;\infty}$  отвечает по крайней мере один многочлен  $Q(\lambda)$  степени  $x$  такой, что  $f \in \mathfrak{P}_{Q;\infty}$ . Всякий другой многочлен  $Q_1(\lambda)$  будет обладать последним свойством тогда и только тогда, когда произведение  $Q_1(\lambda) \overline{Q_1(\lambda)}$  будет делиться без остатка на произведение  $Q(\lambda) \overline{Q(\lambda)}$ .

Сопоставление теорем 1 и 2 приводит к определенному интегральному представлению для функций  $f(x) \in \mathfrak{P}_{x;\infty}$ . Существование такого представления для функции  $f \in \mathfrak{P}_{x;a}$  ( $0 < a < \infty$ ) означало бы, что всякая функция  $f \in \mathfrak{P}_{x;a}$  допускает продолжение в классе  $\mathfrak{P}_{x;\infty}$ , но это предложение, по-видимому, не имеет места (в дискретном случае соответствующее утверждение неверно — см. <sup>(2)</sup>, § 23). Однако справедлива:

Теорема 3. Если  $f \in \mathfrak{F}_{\kappa; a}$  и для достаточно малого  $h > 0$  форма

$$\sum_{p, q=0}^{\kappa-1} f((p-q)h) \xi_q \bar{\xi}_p$$

отрицательна, то функция  $f$  допускает по крайней мере одно продолжение  $\tilde{f} \in \mathfrak{F}_{\kappa; \infty}$ .

Отметим, что результаты настоящего сообщения являются континуальными аналогами предложений, имеющих в <sup>(2)</sup> (частично в <sup>(5)</sup>). Однако для их установления потребовались новые средства.

Для случая  $a = \infty$ ,  $Q = \lambda$  теорема 1 эквивалентна одной теореме Б. В. Гнеденко <sup>(6)</sup>, которая затем была обобщена М. С. Пинскером и А. М. Ягломом <sup>(7-9)</sup> ( $a = \infty$ ,  $Q = \lambda^*$ ). У этих авторов условие  $f \in \mathfrak{F}_{\lambda^*; \infty}$  заменялось эквивалентным условием, что при достаточно малых  $h > 0$  функция  $\Delta_h^{2\kappa} f(x) = f(x + \kappa h) - 2\kappa f(x + (\kappa - 1)h) + \dots + f(x - \kappa h)$  является эрмитовой положительной (принадлежит классу  $\mathfrak{F}_{0; \infty}$ ).

Поступило  
24 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 3, в. 3(25), 158 (1948). <sup>2</sup> И. С. Иохвидов, М. Г. Крейн, Тр. Моск. матем. общ., 8 (1958). <sup>3</sup> М. Г. Крейн, ДАН, 53, № 1, 3 (1946). <sup>4</sup> М. Г. Крейн, Сборн. тр. Инст. матем. АН УССР, № 10 (1948). <sup>5</sup> И. С. Иохвидов, ДАН, 101, № 2 (1955). <sup>6</sup> Б. В. Гнеденко, Бюлл. МГУ, секция А, 1, Матем. и мех., в. 5 (1937). <sup>7</sup> А. М. Яглом, М. С. Пинскер, ДАН, 90, № 5, 731 (1953). <sup>8</sup> А. М. Яглом, Матем. сборн., 37, в. 1, 141 (1955). <sup>9</sup> М. С. Пинскер, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, № 5, 319 (1955).

А. В. КУЖЕЛЬ

# СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НЕОГРАНИЧЕННЫХ НЕСАМОСОПРЯЖЕННЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 26 XI 1958)

Настоящая заметка посвящена спектральному анализу широкого класса линейных операторов ( $K^r$ -операторов): описанию треугольной модели, изучению спектра и рассмотрению вопросов полноты некоторых (диссипативных)  $K^r$ -операторов. Под  $K^r$ -оператором мы будем понимать несамосопряженное расширение  $A$  эрмитова оператора  $A_0$  с индексом дефекта  $(r, r)$ , для которого  $\dim D_A = r \pmod{D_{A_0}}$ . При этом область определения  $D_{A_0}$  не предполагается плотной в  $H$  ( $H$  — гильбертово пространство, в котором действуют операторы  $A_0$  и  $A$ ).

Пусть  $A$  — произвольный  $K^r$ -оператор ( $0 < r < \infty$ ), для которого точки  $i$  и  $-i$  регулярны. Рассмотрим оператор  $B = iR_{-i} - iR_{-i}^* - 2R_{-i}^*R_{-i}$ , где  $R_{-i} = (A + iI)^{-1}$ . Оператор  $B$  отображает все пространство  $H$  в дефектное подпространство  $\mathfrak{N}_{-i}$  оператора  $A_0$ . Совокупность векторов  $\{g_k\}_1^s$  называется  $\alpha$ -базисом  $K^r$ -оператора  $A$ , если оператор  $B$  может быть представлен в виде  $B = \sum_{k,i=1}^s (\cdot, g_k) J_{ki} g_i$ , где  $J = \|J_{ki}\|$  — эрмитова матрица, удовлетворяющая условию  $J^2 = I$ . Если, кроме того, вектор  $g_k$  ( $k = 1, 2, \dots, s$ ) можно записать в виде  $g_k = \sum_{i=1}^s u_{ki} g'_i$ , где  $u = \|u_{ki}\|$  — унитарная матрица и  $\{g'_i\}_1^s$  —  $\alpha$ -базис оператора  $A$ , состоящий из ортогональных совокупности собственных векторов оператора  $B$ , то совокупность векторов  $\{g_k\}_1^s$  называется нормальным  $\alpha$ -базисом.

Определение. Матрица-функция  $W_A(\lambda)$  называется характеристической матрицей-функцией  $K^r$ -оператора  $A$ , если: 1)  $W_A(i)$  — эрмитова неотрицательная матрица; 2)  $W_A(\lambda)$  удовлетворяет равенству

$$W_A(\lambda) W_A(i) = I + i(\lambda + i) \|((A^* - iI)(A^* - \lambda I)^{-1} g_k, g_i)\| J,$$

где  $\{g_k\}_1^s$  — нормальный  $\alpha$ -базис;  $J$  — соответствующая ему матрица.

Определенная таким образом характеристическая матрица-функция является аналитической, однозначной и  $J$ -нерастягивающей в полуплоскости  $\text{Im } \lambda > 0$ . Переносим результаты В. П. Потапова <sup>(1)</sup> на  $J$ -нерастягивающие в верхней полуплоскости матрицы-функции, устанавливаем, что  $W_A(\lambda)$  допускает мультипликативное представление

$$W_A(\lambda) = \mathfrak{N}(\lambda) \int_0^{l_1} \exp[i\lambda p_1^2(t) J_0 dt] \int_0^{l_2} \exp\left[i \frac{1 + \lambda \alpha(t)}{\alpha(t) - \lambda} p_1^2(t) J_0 dt\right] \int_0^{l_3} \exp[i\lambda p_3^2(t) J_0 dt], \quad (1)$$



где

$$\mathfrak{N}(\lambda) = \prod_{k=1}^N u_k [L(k) - \lambda I] [L^*(k) - \lambda I]^{-1} \gamma(k) u_k^{-1} \quad (N \leq \infty),$$

$J_0 = \begin{pmatrix} I_p & 0 \\ 0 & -I_q \end{pmatrix}$ ;  $u_k$  —  $J_0$ -унитарные матрицы;  $L(k)$  — диагональные матрицы, все отличные от нуля, элементы которых равны между собой (при фиксированном  $k$ );  $\gamma(k)$  — диагональные и унитарные матрицы;  $p_k(t)$  ( $k = 1, 2, 3$ ) — эрмитовы матрицы-функции, удовлетворяющие условию  $\text{Sp } p_k^2(t) \equiv 1$ ;  $\alpha(t)$  — неубывающая числовая функция;  $l_k \geq 0$  ( $k = 1, 2, 3$ );  $u$  — унитарная матрица, зависящая от выбора  $\alpha$ -базиса оператора  $A$ .

**Теорема 1.** Если характеристические матрицы-функции операторов  $A_1$  и  $A_2$  совпадают, то простые части <sup>(2)</sup> этих операторов изоморфны.

Пусть  $H_1$  — гильбертово пространство вектор-функций  $f_1 = \{f_1(k)\}$  ( $k = 1, 2, \dots; k \leq N$ ), где  $f_1(k)$  — матричная строка, имеющая  $s$  столбцов;  $H_k$  ( $k = 2, 3, 4$ ) — гильбертово пространство вектор-функций  $f_k(x)$  вида  $f_k(x) = (f_{1k}(x), f_{2k}(x), \dots, f_{sk}(x))$ , причем  $f_{ik}(x) \in L^2(0, l_k)$ .

Треугольная модель  $\vec{A}$  оператора  $A$  строится по элементам мультипликативного разложения (1) в пространстве  $\vec{H} = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus H_4$  следующим образом: 1)  $D_{\vec{A}} = SD$ , где  $D = D_{A_1} \oplus D_{A_2} \oplus D_{A_3} \oplus D_{A_4}$ ; 2) если

$\varphi \in D$  и  $f = S\varphi$ , то  $\vec{A}f = S_0\varphi$ , где

$$S = \begin{pmatrix} I & iA_{12} & iA_{13} & iA_{14} \\ 0 & I & iA_{23} & iA_{24} \\ 0 & 0 & I & iA_{34} \\ 0 & 0 & 0 & I \end{pmatrix}, \quad S_0 = \begin{pmatrix} A_1 & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ 0 & A_2 & A_{23} & A_{24} \\ 0 & 0 & A_3 & A_{34} \\ 0 & 0 & 0 & A_4 \end{pmatrix}.$$

При этом применение операторной матрицы, например  $S$ , к вектору определяется как умножение этой матрицы на векторный столбец  $\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \dots \\ \varphi_4 \end{pmatrix}$  ( $\varphi_k \in D_{A_k}$ ,  $k = 1, 2, 3, 4$ ).

Описание операторов  $A_1, A_2, A_3, A_4$  сделано в <sup>(2)</sup>, и мы не будем его здесь повторять. Отметим только, что оператор  $A_3$  может быть записан в более удобном виде, чем в <sup>(2)</sup>:

$$A_2 f_3 = \alpha(x) f_3(x) + i \int_x^{l_2} f_3(t) \sigma(t) J_0 \sigma^*(x) dt,$$

где матрица-функция  $\sigma(t)$  построена по элементам представления (1). Операторы  $A_{\alpha\beta}$ , входящие в выражения для матриц  $S$  и  $S_0$ , могут быть вычислены, однако в этом нет необходимости. Действительно, в данном случае, так же как и в случае приведения матрицы конечного порядка к треугольному виду, нас больше интересуют диагональные «элементы» операторной матрицы  $S_0$ , по которым можно судить о поведении спектра исходного оператора.) В том (и только в том) случае, когда  $D_A = D_{A^*}$ , матрица  $S$ , описывающая область определения  $D_{\vec{A}}$ , отсутствует, а матри-

ца  $S_0$  является матрицей «вторного порядка». При этом оператор  $\vec{A}$  определяется равенством  $\vec{A}f = S_0 f$  ( $f \in D_{A_1} \oplus D_{A_2}$ ). Таким образом, в этом случае треугольная модель имеет такой же вид, как и в случае ограниченных операторов <sup>(3)</sup>.

Вычисления показывают, что в некоторых  $\alpha$ -базисах характеристические матрицы-функции  $W_A(\lambda)$  и  $W_{\vec{A}}(\lambda)$  совпадают. Следовательно, простые части оператора  $A$  и его треугольной модели  $\vec{A}$  изоморфны.

Обозначим через  $\lambda_k$  ( $\lambda_k \neq 0$ ) диагональный элемент матрицы  $L(k)$ , а через  $\mathfrak{M}$  — множество правых и левых предельных значений функции  $\alpha(x)$ . Тогда относительно спектра оператора  $A$  имеют место следующие утверждения:

I. Невещественный спектр  $K^r$ -оператора  $A$  состоит из совокупности чисел  $\lambda_k$  ( $k = 1, 2, \dots; k \leq N$ ), которые являются собственными значениями оператора  $A$ . При этом кратность собственного значения  $\lambda_k$  ( $\text{Im } \lambda_k \neq 0$ ) не превосходит  $r$ . (Под кратностью собственного значения  $\lambda_k$  подразумевается размерность подпространства собственных функций, соответствующих числу  $\lambda_k$ .)

II. Предельные точки собственных значений оператора  $A$  могут находиться только на вещественной оси.

III. Множество  $\mathfrak{M}$  принадлежит вещественному спектру оператора  $A$ .

Пусть  $K^r$ -оператор  $A$  диссипативный (т. е. такой, что при любом  $f \in D_A$   $\text{Im } (Af, f) \geq 0$ ). Воспользовавшись треугольной моделью оператора  $A$ , приходим к следующему критерию полноты:

Теорема 2. Если  $A$  — простой диссипативный  $K^r$ -оператор, то имеет место неравенство

$$|\det W_A(i)| \leq \prod_{k=1}^N \left| \frac{\lambda_k - i}{\bar{\lambda}_k - i} \right|. \quad (2)$$

Система корневых векторов оператора  $A$  полна тогда и только тогда, когда в соотношении (2) имеет место знак равенства.

Следует отметить, что в таком виде, как это сделано в <sup>(3)</sup>, критерий полноты для  $K^r$ -операторов не может быть установлен, так как существуют  $K^r$ -операторы, для которых  $\sum_{k=1}^{\infty} \text{Im } \lambda_k = \infty$  ( $\{\lambda_k\}$  — совокупность собственных значений оператора  $A$ ).

Теорема 3. Если диссипативный  $K^r$ -оператор  $A$  не имеет непрерывного спектра и  $D_A = D_{A^*}$ , то система корневых векторов оператора  $A$  полна (при этом бесконечно удаленная точка не относится к непрерывному спектру).

Далее, как показано в <sup>(4)</sup>, не вещественный спектр оператора  $A = H + iK$ , где  $H$  — самосопряженный, а  $K$  — самосопряженный вполне непрерывный оператор с конечным следом, обладает свойством  $\sum_{k=1}^{\infty} |\text{Im } \lambda_k| < \infty$ .

Для диссипативных операторов это утверждение допускает следующее, в некотором смысле, обращение: если  $A$  — диссипативный  $K^r$ -оператор без вещественного спектра, не вещественный спектр  $\{\lambda_k\}$  которого удовлетворяет условию  $\sum_{k=1}^{\infty} \text{Im } \lambda_k < \infty$ , то  $A = H + iK$ , где  $H$  самосопряженный, а  $K$  конечномерный.

Уманский педагогический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Поступило  
24 XI 1958

<sup>1</sup> В. П. Потапов, Тр. Московск. матем. общ., 4, 125 (1955). <sup>2</sup> А. В. Кужель, ДАН, 119, № 5 (1958). <sup>3</sup> М. С. Бродский, М. С. Лившиц, Усп. матем. наук, 13, в. 1(79) (1958). <sup>4</sup> И. Ц. Гохберг, М. Г. Крейн, Усп. матем. наук, 12, в. 2(74) (1957).

Р. М. МИНЦ

# ПРЕДЕЛЬНЫЙ ЦИКЛ В ТРЕХМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ С ОДНИМ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ, ОТЛИЧНЫМ ОТ НУЛЯ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 13 X 1958)

В настоящей работе рассматривается возможное поведение траекторий в окрестности периодического решения системы трех дифференциальных уравнений с аналитическими правыми частями:

$$dx/dt = P(x, y, z), \quad dy/dt = Q(x, y, z), \quad dz/dt = R(x, y, z) \quad (1)$$

в случае, когда только один характеристический показатель этого периодического решения отличен от нуля\*. Выражения для характеристических показателей этого периодического решения находятся аналогично тому, как это сделано в работе (4), где рассмотрены сложные предельные циклы на плоскости.

Пусть

$$x = f(t), \quad y = \phi(t), \quad z = \varphi(t) \quad (2)$$

периодическое решение системы (1) с периодом  $\tau$ .

Следуя (2, 3), введем в окрестности замкнутой траектории, соответствующей периодическому решению, новые переменные  $s, u, v$ :

$$x = f(s) + l(s)u + f_1(s)v, \quad y = \phi(s) + m(s)u + m_1(s)v, \quad (3)$$

$$z = \varphi(s) + n(s)u + n_1(s)v,$$

$$\text{где } l(s) = \dot{\phi}(s)\ddot{\phi}(s) - \dot{\phi}(s)\ddot{\phi}(s), \quad l_1(s) = \dot{\phi}(s)n(s) - \dot{\varphi}(s)m(s), \quad m(s) = \\ = \dot{\varphi}(s)\ddot{\phi}(s) - \dot{\phi}(s)\ddot{\varphi}(s), \quad m_1(s) = \dot{\varphi}(s)l(s) - \dot{f}(s)n(s), \quad n(s) = \dot{f}(s)\ddot{\phi}(s) - \\ - \dot{\phi}(s)\ddot{f}(s), \quad n_1(s) = \dot{f}(s)m(s) - \dot{\phi}(s)l(s) **$$

Функциональный определитель системы (3) в достаточно малой окрестности периодического решения отличен от нуля. Действительно, этот определитель при  $u = v = 0$  равен  $l_1^2 + m_1^2 + n_1^2$ , т. е. не обращается в нуль, так как  $l_1, m_1$  и  $n_1$  — величины, пропорциональные направляющим косинусам главной нормали к замкнутой траектории. Система (1) может быть приведена к виду

$$\frac{du}{ds} = \frac{\begin{vmatrix} i(s, u, v) & P(x, y, z) & l_1(s) \\ j(s, u, v) & Q(x, y, z) & m_1(s) \\ k(s, u, v) & R(x, y, z) & n_1(s) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} P(x, y, z) & l_1(s) \\ Q(x, y, z) & m_1(s) \\ R(x, y, z) & n_1(s) \end{vmatrix}}, \quad \frac{dv}{ds} = \frac{\begin{vmatrix} i(s, u, v) & l(s) & P(x, y, z) \\ j(s, u, v) & m(s) & Q(x, y, z) \\ k(s, u, v) & n(s) & R(x, y, z) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} P(x, y, z) & l(s) & l_1(s) \\ Q(x, y, z) & m(s) & m_1(s) \\ R(x, y, z) & n(s) & n_1(s) \end{vmatrix}}, \quad (4)$$

\*. Поведение траекторий в окрестности предельных циклов в трехмерном (и  $n$ -мерном) пространстве с двумя отличными от нуля характеристическими показателями рассматривалось во многих работах (см., например, (1-3)). В работе (1) рассматриваются также предельные циклы с одним характеристическим показателем, отличным от нуля, однако только с точки зрения устойчивости. В работах (1, 2) рассматривается также случай двух чисто мнимых характеристических показателей.

\*\* Нетрудно видеть, что  $s = \text{const}$  представляет собой семейство нормальных плоскостей к замкнутой кривой, а  $u = \text{const}, v = \text{const}$  — семейство замкнутых кривых, причем  $u = 0, v = 0$  — замкнутая кривая, соответствующая рассматриваемому периодическому решению (2).



где вместо  $x, y, z$  следует подставить их выражения (3) и  $i(s, u, v) = \dot{f}(s) + \dot{l}(s)u + \dot{l}_1(s)v$ ,  $j(s, u, v) = \dot{\phi}(s) + \dot{m}(s)u + \dot{m}_1(s)v$ ,  $k(s, u, v) = \dot{\varphi}(s) + \dot{n}(s)u + \dot{n}_1(s)v$ .

Правые части системы (4) можно разложить в окрестности  $u = v = 0$  в ряды по степеням  $u$  и  $v$ , поскольку, как нетрудно показать, знаменатели правых частей (4) не обращаются в нуль в достаточно малой окрестности периодического решения (2). Нетрудно проверить, что свободные члены в этих разложениях обращаются в нуль. Таким образом, получим:

$$\begin{aligned} du/ds &= a(s)u + b(s)v + [\dots]u^2 + [\dots]uv + \dots, \\ dv/ds &= c(s)u + d(s)v + [\dots]u^2 + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Решение системы (5) будем искать в виде ряда по степеням  $u_0$  и  $v_0$ :

$$\begin{aligned} u &= F(s, 0, u_0, v_0) = \alpha_1(s)u_0 + \alpha_2(s)v_0 + \alpha_3(s)u_0^2 + \dots \\ v &= \Phi(s, 0, u_0, v_0) = \beta_1(s)u_0 + \beta_2(s)v_0 + \beta_3(s)u_0^2 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

Выражения (6) при  $s = \tau$  дают точечное преобразование нормальной плоскости к замкнутой траектории в себя. Для нахождения коэффициентов разложений (6) подставим выражения (6) в систему (5). Из сравнения коэффициентов при первых степенях  $u_0$  и  $v_0$  получим, что величины  $\alpha_1(s)$ ,  $\alpha_2(s)$ ,  $\beta_1(s)$  и  $\beta_2(s)$  в формулах (6) зависят только от коэффициентов системы (5), стоящих при линейных членах. Для линейной же системы, как известно (1), имеет место равенство

$$\lambda_1 \lambda_2 = \begin{vmatrix} \alpha_1(\tau) & \alpha_2(\tau) \\ \beta_1(\tau) & \beta_2(\tau) \end{vmatrix} = \exp \left[ \int_0^\tau [a(s) + d(s)] dt \right],$$

и сумма характеристических показателей периодического решения имеет вид

$$h_1 + h_2 = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau [a(s) + d(s)] dt.$$

Выразим  $a(s) + d(s)$  через коэффициенты исходной системы (1). Принимая во внимание тождества

$$\begin{aligned} \dot{f}(s) &\equiv P(f(s), \phi(s), \varphi(s)), & \dot{\phi}(s) &\equiv Q(f(s), \phi(s), \varphi(s)), \\ \dot{\phi}(s) &\equiv R(f(s), \phi(s), \varphi(s)), \end{aligned} \quad (7)$$

а также тождества, получаемые от дифференцирования (7) по  $s$ , получим после элементарных преобразований:

$$\begin{aligned} a(s) + d(s) &= [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] - \\ &- \frac{d}{ds} \ln [l_1^2(s) + m_1^2(s) + n_1^2(s)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Отсюда получаем:

$$h_1 + h_2 = \frac{1}{\tau} [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] dt,$$

так как интеграл от второго слагаемого (8) обращается в нуль в силу периодичности функций  $l_1(s)$ ,  $m_1(s)$  и  $n_1(s)$ .

В случае, когда один характеристический показатель равен нулю,

$$h_1 = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] dt, \quad h_2 = 0,$$

$$\lambda_1 = \exp \left[ \int_0^\tau (P'_x + Q'_y + R'_z) dt \right], \quad \lambda_2 = 1.$$

Точечное преобразование (6) (при  $s = \tau$ ) приведем к каноническому виду

$$U = \lambda_1 U_0 + F_2(U_0, V_0), \quad V = V_0 + \Phi_2(U_0, V_0), \quad (9)$$

где  $F_2(U_0, V_0)$  и  $\Phi_2(U_0, V_0)$  содержат члены не ниже второй степени по  $U_0$  и  $V_0$ . Вопрос о поведении траекторий системы (1) в окрестности периодического решения сводится к вопросу о характере точечного преобразования в окрестности инвариантной точки.

**Лемма 1.** *Через инвариантную точку  $O(0, 0)$  точечного преобразования (9) проходят две инвариантные аналитические кривые\*.*

Рассмотрим выражение  $\Phi_2(F(V_0), V_0) = \Delta_m V_0^m (1 + \theta(V_0))$ , где  $U_0 = F(V_0)$  — решение уравнения  $(\lambda_1 - 1)U_0 + F_2(U_0, V_0) = 0$  и  $\theta(0) = 0$ . Величина  $\Delta_m$  и четность или нечетность числа  $m$  вместе с корнем  $\lambda_1$  определяют характер инвариантной точки  $O(0, 0)$ .

Поведение последующих и предшествующих любой точки, лежащей в достаточно малой  $\varepsilon$ -окрестности инвариантной точки  $O$  описано в леммах 2 и 3.

**Лемма 2.** *Если  $\int_0^\tau [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] dt < 0$ , то могут*

*иметь место следующие случаи:*

I.  $\Delta_m < 0$ ,  $m$  нечетное. Последующие любой точки, лежащей в  $\varepsilon$ -окрестности точки  $O$ ,  $M_1, M_2, \dots$  таковы, что  $M_n \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Такую инвариантную точку назовем устойчивым узлом.

II.  $\Delta_m > 0$ ,  $m$  нечетное. Последующие любой точки, лежащей на одной из инвариантных кривых (см. лемму 1),  $M_1, M_2, \dots$  таковы, что  $M_n \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Предшествующие любой точки, лежащие на второй инвариантной кривой,  $N_{-1}, N_{-2}, \dots$  таковы, что  $N_{-n} \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Последующие и предшествующие всех остальных точек не стремятся к точке  $O$  ни при  $n \rightarrow \infty$ , ни при  $n \rightarrow -\infty$ . Такую инвариантную точку назовем седлом.

III.  $m$  четное. По одну сторону от одной из инвариантных кривых и на ней самой последующие любой точки  $M_1, M_2, \dots$  таковы, что  $M_n \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Предшествующие любой точки второй инвариантной кривой (по другую сторону от первой)  $N_{-1}, N_{-2}, \dots$  таковы, что  $N_{-n} \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Предшествующие и последующие всех остальных точек не стремятся к точке  $O$  ни при  $n \rightarrow \infty$ , ни при  $n \rightarrow -\infty$ . Такую инвариантную точку назовем седло-узлом.

**Лемма 3.** *Если  $\int_0^\tau [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] dt > 0$ , то мо-*

*гут иметь место следующие случаи:*

I.  $\Delta_m < 0$ ,  $m$  нечетное. Инвариантная точка  $O$  — седло (см. лемму 2, II).

II.  $\Delta_m > 0$ ,  $m$  нечетное. Инвариантная точка  $O$  — неустойчивый узел (см. лемму 2, I, где слово «последующие» надо заменить словом «предшествующие»).

III.  $m$  четное. Инвариантная точка — седло-узел (см. лемму 2, III, где слово «последующие» надо заменить словом «предшествующие» и наоборот).

**Лемма 4.** *Через замкнутую траекторию, соответствующую периодическому решению системы (1), проходят две интегральные поверхности.*

\* Доказательство этой леммы см. в работе (6). В этой работе доказательство производится в предположении, что корни  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  отличны от единицы, однако доказательство остается справедливым при  $\lambda_1 \neq 1$ ,  $\lambda_2 = 1$ .

Поведение траекторий в окрестности периодического решения с одним характеристическим показателем, отличным от нуля, описано в теоремах 1 и 2.

Теорема 1. Если  $\int_0^{\tau} [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] dt < 0$ , то в достаточно малой окрестности периодического решения поведение траекторий может быть следующим:

I.  $\Delta_m < 0$ ,  $m$  нечетное. Все траектории, попадающие в достаточно малую окрестность периодического решения, стремятся к нему при  $t \rightarrow \infty$ . Периодическое решение является устойчивым предельным циклом.

II.  $\Delta_m > 0$ ,  $m$  нечетное. На одной из интегральных поверхностей, проходящих через периодическое решение, все траектории стремятся к периодическому решению при  $t \rightarrow \infty$ , на другой стремятся к периодическому решению при  $t \rightarrow -\infty$ . Все остальные траектории проходят на конечном расстоянии от периодического решения. Периодическое решение является седлообразным предельным циклом.

III.  $m$  четное. По одну сторону от одной из интегральных поверхностей, проходящих через периодическое решение, и на самой этой поверхности все траектории стремятся к периодическому решению при  $t \rightarrow \infty$ . По другую сторону от этой поверхности все траектории, лежащие на второй интегральной поверхности, стремятся к периодическому решению при  $t \rightarrow -\infty$ . Все остальные траектории проходят на конечном расстоянии от периодического решения.

Теорема 2. Если  $\int_0^{\tau} [P'_x(f, \phi, \varphi) + Q'_y(f, \phi, \varphi) + R'_z(f, \phi, \varphi)] dt > 0$ , то в достаточно малой окрестности периодического решения поведение траекторий может быть следующим:

I.  $\Delta_m < 0$ ,  $m$  нечетное. Периодическое решение является седлообразным предельным циклом (см. теорему 1, II).

II.  $\Delta_m > 0$ ,  $m$  нечетное. Периодическое решение является неустойчивым циклом (поведение траекторий в окрестности цикла такое, как указано в теореме 1, I, если изменить  $t$  на  $-t$ ).

III.  $m$  четное. Поведение траекторий в окрестности предельного цикла такое, как указано в теореме 1, III, если изменить  $t$  на  $-t$ .

В заключение приношу искреннюю благодарность Е. А. Леонтович-Андроновой за ценные советы и указания.

Исследовательский физико-технический институт  
Горьковского государственного университета  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
9 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Ляпунов, Общая задача об устойчивости движения, 1935. <sup>2</sup> А. Пуанкаре, О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями, 1947. <sup>3</sup> В. В. Немыцкий, В. В. Степанов, Качественная теория дифференциальных уравнений, 1949. <sup>4</sup> А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, Матем. сборн., 40, № 2 (1956). <sup>5</sup> S. Lattes, Annali di Matematica, ser. III, 13 (1906).



М. Л. РАСУЛОВ

# АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕШЕНИЙ ГРАНИЧНЫХ ЗАДАЧ С КОМПЛЕКСНЫМ ПАРАМЕТРОМ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 19 XI 1958)

В этой заметке дается асимптотическое представление решения одной граничной задачи с комплексным параметром  $\lambda$  для уравнения эллиптического типа (см. задачу (1,1), (2,1)) при значениях, удовлетворяющих условиям:  $|\lambda| > \mathfrak{M}$ ,  $\cos \arg \lambda \geq \delta$ , где  $\mathfrak{M}$  — достаточно большое положительное число,  $\delta$  — достаточно малое положительное число. Множество этих значений  $\lambda$  обозначим через  $\mathfrak{M}_\delta$ . Этим же методом может быть получено асимптотическое представление решений весьма сложных граничных задач с комплексным параметром для систем уравнений эллиптического типа. На основании данного здесь асимптотического представления в заметке <sup>(4)</sup> дается новый метод решения смешанных задач в применении к соответствующей смешанной задаче <sup>(1)</sup> для уравнения параболического типа.

1. Сначала строится фундаментальное решение  $P(x, y, \lambda)$  с особенностью в точке  $x = y$  для уравнения

$$L\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)u - \lambda^2 c(x)u = 0 \quad (1,1)$$

в некоторой трехмерной области  $D$  точек  $x = (x_1, x_2, x_3)$ , ограниченной поверхностью  $\Gamma$ , где

$$L\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{i=1}^3 a_i(x) \frac{\partial}{\partial x_i} + a(x)$$

при условии:

1°. В области  $\bar{D} = D + \Gamma$  коэффициенты  $a_i(x)$ ,  $a(x)$  непрерывны, коэффициент  $c(x)$  один раз непрерывно дифференцируем и существует постоянное число  $\kappa > 0$  такое, что  $\sqrt{c(x)} \geq \kappa$  при  $x \in \bar{D}$ .

Фундаментальное решение для одного уравнения второго порядка эллиптического типа с действительным параметром построено Карлеманом <sup>(2)</sup>.

Известно, что

$$P_0(x - y, y, \lambda) = \frac{1}{4\pi |x - y|} \exp \{-\lambda \sqrt{c(y)} |x - y|\}$$

есть фундаментальное решение уравнения

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \lambda^2 c(y)u = 0$$

с особенностью в точке  $x = y$ , где через  $|x - y|$  обозначается длина вектора  $x - y$ .

Фундаментальное решение  $P(x, y, \lambda)$  уравнения (1,1) ищется методом Леви — Карлемана <sup>(2, 3)</sup> в виде

$$P(x, y, \lambda) = P_0(x - y, y, \lambda) + \iint_D (x - \xi, \xi, \lambda) h(\xi, y, \lambda) d\xi \omega, \quad (1,2)$$

где  $h(\xi, y, \lambda)$  — соответствующая плотность. Подстановка (1,2) в уравнение (1,1) приводит к интегральному уравнению

$$h(x, y, \lambda) = k(x, y, \lambda) + \iint_D k(x, \xi, \lambda) h(\xi, y, \lambda) d\xi \omega \quad (1,3)$$

для определения  $h(x, y, \lambda)$ , где

$$k(x, y, \lambda) = \left\{ \sum_{i=1}^3 a_i(x) \frac{\partial}{\partial x_i} + a(x) - \lambda^2 (c(x) - c(y)) \right\} P_0(x - y, y, \lambda). \quad (1,4)$$

Пусть  $k_n(x, y, \lambda)$  есть  $n$ -я итерация ядра  $k(x, y, \lambda)$ . Очевидно, если ряд

$$h(x, y, \lambda) = k(x, y, \lambda) + \sum_{n=2}^{\infty} k_n(x, y, \lambda) \quad (1,5)$$

сходится, то его сумма  $h(x, y, \lambda)$  является решением интегрального уравнения (1,3). Из (1,3) для  $\lambda \in \mathfrak{N}_8$  следует оценка

$$|k(x, y, \lambda)| < \frac{C \exp \{-2\varepsilon |\lambda| |x - y|\}}{|x - y|^2}; \quad (1,6)$$

здесь и далее через  $C$  обозначается постоянное число,  $2\varepsilon = \kappa\delta$ . На основании (1,6) легко показать, что четвертая итерация  $k_4(x, y, \lambda)$  ядра  $k(x, y, \lambda)$  не имеет особенностей, причем

$$|k_4(x, y, \lambda)| < C \exp \{-2\varepsilon |\lambda| |x - y|\}. \quad (1,7)$$

Из (1,6), (1,7) легко получается оценка вида

$$|k_8(x, y, \lambda)| < \frac{C^2 C(\varepsilon) \exp \{-\varepsilon |\lambda| |x - y|\}}{|\lambda|}, \quad (1,8)$$

где  $C(\varepsilon)$  — постоянное, зависящее от  $\varepsilon$ .

Далее на основании (1,6), (1,8) легко убедиться методом математической индукции в справедливости оценки

$$|k_n(x, y, \lambda)| < \frac{C^{n-3} C^{n-4}(\varepsilon) \exp \{-\varepsilon |\lambda| |x - y|\}}{|\lambda|^{n-4}} \quad (1,9)$$

при любом натуральном  $n > 4$ .

Из (1,8) следует сходимость ряда (1,5) и получаем

$$|h(x, y, \lambda)| < \frac{C \exp \{-\varepsilon |\lambda| |x - y|\}}{|x - y|^2} \quad \text{при } \lambda \in \mathfrak{N}_8. \quad (1,10)$$

Далее на основании (1,6) и (1,10) легко доказывается:

**Теорема 1.** При условии 1° и при достаточно большом  $\mathfrak{N}$  для всех  $\lambda \in \mathfrak{N}_8$ :

1) существует аналитическое по  $\lambda$  в  $\mathfrak{N}_8$  фундаментальное решение  $P(x, y, \lambda)$  (с особенностью в точке  $x=y$ ) уравнения (1,1), допускающее представление

$$P(x, y, \lambda) = P_0(x - y, y, \lambda) + P_1(x, y, \lambda),$$

где  $|P_1(x, y, \lambda)| < C \exp \{-\varepsilon |\lambda| |x - y|\} / |\lambda| |x - y|$ ;

2) для этого фундаментального решения имеют место неравенства:

$$\left| \frac{\partial P(x, y, \lambda)}{\partial x_i} + \frac{\partial P_0(x-y, y, \lambda)}{\partial y_i} \right| < \frac{C \exp \{-\varepsilon |\lambda| |x-y|\}}{|x-y|},$$

$$\left| \frac{\partial^k P(x, y, \lambda)}{\partial x_i^k} \right| < \frac{C \exp \{-\varepsilon |\lambda| |x-y|\}}{|x-y|^{k+1}} \quad (k = 0, 1);$$

3) функция

$$u(x, \lambda) = \iint_D P(x, y, \lambda) f(y) dy$$

является решением уравнения  $L\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right) u - \lambda^2 c(x) u = f(x)$  для всякой непрерывно дифференцируемой функции  $f(x)$  в области  $D$ .

2. Рассмотрим задачу нахождения решения  $u(x, \lambda)$  уравнения (1,1) при граничном условии

$$\lim_{x \rightarrow z} B\left(z, \frac{d}{dn_z}, \lambda^2\right) u(x, \lambda) = \phi(z), \quad z \in \Gamma, \quad (2,1)$$

где

$$B\left(z, \frac{d}{dn_z}, \lambda^2\right) u(x) = \alpha_1(z) \frac{du(x)}{dn_z} + \lambda^2 \alpha_2(z) \left( \frac{du(x)}{dn_z} + \alpha_3(z) u(x) \right) + \alpha_4(z) u(x);$$

$n_z$  есть направление нормали к  $\Gamma$  в точке  $z \in \Gamma$ ;  $x$  стремится к  $z$  по нормали  $n_z$ .

Предполагается далее выполнение условий:

2°. На поверхности  $\Gamma$  коэффициенты  $\alpha_i(z)$  и  $\phi(z)$  непрерывны и одна из функций  $\alpha_1(z)$ ,  $\alpha_2(z)$  не обращается в нуль.

3°.  $\Gamma$  есть поверхность Ляпунова.

Решение задачи (1,1), (2,1) ищется в виде потенциала простого слоя

$$u_1(x, \lambda) = \iint_{\Gamma} P(x, y, \lambda) \mu(y, \lambda) dy, \quad (2,2)$$

где  $P(x, y, \lambda)$  есть фундаментальное решение уравнения (1,1). Подстановка (2,2) в граничное условие (2,1) приводит к интегральному уравнению

$$\mu(z, \lambda) = \phi_1(z, \lambda) + \iint_{\Gamma} g(z, \xi, \lambda) \mu(\xi, \lambda) d\xi, \quad (2,3)$$

где

$$\phi_1(z, \lambda) = \frac{2\phi(z)}{\{\alpha_1(z) + \lambda^2 \alpha_2(z)\}},$$

$$g(z, \xi, \lambda) = -2 \left\{ \frac{d}{dn_z} P(z, \xi, \lambda) + \frac{\alpha_4(z) + \lambda^2 \alpha_2(z) \alpha_3(z)}{\alpha_1(z) + \lambda^2 \alpha_2(z)} P(z, \xi, \lambda) \right\}.$$

Очевидно, если ряд

$$R(z, \xi, \lambda) = g(z, \xi, \lambda) + \sum_{n=2}^{\infty} g_n(z, \xi, \lambda) \quad (2,4)$$

сходится, то его сумма  $R(z, \xi, \lambda)$  есть резольвента интегрального уравнения (2,3) и имеем

$$\mu(z, \lambda) = \phi_1(z, \lambda) + \iint_{\Gamma} R(z, \xi, \lambda) \phi_1(\xi, \lambda) d\xi. \quad (2,5)$$

Из (1,2) согласно (1,6) и (1,10) получаем оценку

$$\left| \frac{dP(x, y, \lambda)}{dn_z} \right| < \left\{ C_1 \frac{|\cos(n_z, y-x)|}{|y-x|^2} + \frac{C_2}{|y-x|} \right\} \exp \{-\varepsilon |\lambda| |y-x|\}$$



для  $\lambda \in \mathfrak{N}_\delta$ . В силу этого неравенства для ядра  $g(z, \xi, \lambda)$  получаем

$$|g(z, \xi, \lambda)| \leq \left\{ C_1 \frac{|\cos(n_z, \xi - z)|}{|\xi - z|^2} + \frac{C_2}{|\xi - z|} \right\} \exp \{-\varepsilon |\lambda| |\xi - z|\}. \quad (2,6)$$

Следовательно, согласно условию 3° заключаем, что для некоторого  $m > 2$  итерация  $g_m(z, \xi, \lambda)$  не имеет особенностей, причем имеет место неравенство

$$|g_m(z, \xi, \lambda)| < C \exp \{-\varepsilon |\lambda| |z - \xi|\}. \quad (2,7)$$

На основании (2,6) и (2,7) нетрудно убедиться в справедливости неравенства

$$|g_{m+n}(z, \xi, \lambda)| < \frac{C^n \exp \{-1/2 \varepsilon |\lambda| |z - \xi|\}}{|\lambda|^{n\alpha}},$$

где  $\alpha$  — число Ляпунова для поверхности  $\Gamma$ . Согласно этому неравенству, ряд (2,4) сходится для  $\lambda \in \mathfrak{N}_\delta$  и имеет место оценка

$$|R(z, \xi, \lambda)| < \frac{C \exp \{-1/2 \varepsilon |\lambda| |z - \xi|\}}{|z - \xi|^{2-\alpha}}. \quad (2,8)$$

Из (2,5) в силу (2,8) получаем

$$|\mu(y, \lambda)| < C, \quad y \in \Gamma. \quad (2,9)$$

Таким образом доказывается:

**Теорема 2.** При условиях 1° — 3° для всех  $\lambda \in \mathfrak{N}_\delta$ :

- 1) существует аналитическое по  $\lambda \in \mathfrak{N}_\delta$  решение  $u_1(x, \lambda)$  граничной задачи (1,1), (2,1), представимое в виде потенциала простого слоя (2,2);
- 2) для резольвенты  $R(y, \xi, \lambda)$  интегрального уравнения плотности имеет место оценка (2,8);
- 3) для решения  $u_1(x, \lambda)$  задачи (1,1), (2,1) справедлива оценка

$$\left| \frac{d^k u_1(x, \lambda)}{dn_y^k} \right| < C, \quad y \in \Gamma \quad (k = 0, 1)$$

при всех  $x \in \bar{D}$ ;

- 4) для всех  $x$  из области  $D_1$ , лежащей вместе со своей границей в  $D$ , имеет место неравенство

$$\left| \frac{\partial^k u_1(x, \lambda)}{\partial x_i^k} \right| < \frac{C \exp \{-\varepsilon |\lambda| h\}}{h^{k+1}},$$

где  $h$  — минимальное расстояние между точками границ областей  $D, D_1$ .

Из теорем 1 и 2 следует существование функции  $G(x, \xi, \lambda) = P(x, \xi, \lambda) - Q(x, \xi, \lambda)$  Грина для регулярной части —  $Q(x, \xi, \lambda)$  которой справедлива теорема 2 для всякой внутренней точки  $\xi$  области  $D$ , причем оценки теоремы 2 выполняются для  $Q(x, \xi, \lambda)$  равномерно относительно  $x, \xi \in D_1$ .

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступило  
18 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Л. Расулов, ДАН, 120, № 1 (1958). <sup>2</sup> T. Carleman, Ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-Phys. Kl., 88, 119 (1936). <sup>3</sup> Э. Э. Леви, Усп. матем. наук, 8, 449 (1941). <sup>4</sup> М. Л. Расулов, ДАН, 125, № 2 (1959).

З. И. РЕХЛИЦКИЙ

# ПРИЗНАКИ ОГРАНИЧЕННОСТИ РЕШЕНИЙ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ С НЕСКОЛЬКИМИ ЗАПАЗДЫВАНИЯМИ АРГУМЕНТА

(Представлено академиком И. Г. Петровским 13 X 1958)

В настоящей статье приводятся необходимые и достаточные признаки ограниченности решений дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dy}{dt} - \sum_{j=1}^n A_j(t) y(t - \alpha_j(t)) = x(t) \quad (\alpha_j(t) \geq 0) \quad (1)$$

на полуоси  $0 \leq t < \infty$ . Здесь  $y(t)$  и  $x(t)$  — непрерывные функции с областью значений, принадлежащей комплексному пространству Банаха  $\tilde{E}$ ;  $A_j(t)$  — непрерывные семейства операторов, действующих в пространстве  $\tilde{E}$ .

В нашей заметке <sup>(2)</sup> были установлены признаки ограниченности решений для уравнений более частного вида. Они получаются из (1) при условиях: 1)  $n = 1$  и 2)  $n = 2$ ,  $\alpha_1(t) \equiv \text{const} > 0$ ,  $\alpha_2(t) \equiv 0$ .

Пользуясь некоторыми результатами из <sup>(1-5)</sup>, можно показать, что имеют место следующие теоремы:

**Теорема 1.** Для того чтобы краевая задача

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} - \sum_{j=1}^n \lambda_j y(t - a_j) &= x(t) \quad (0 \leq t < \infty), \\ y(t) &= \varphi(t) \quad (t \leq 0, a_j \geq 0) \end{aligned} \quad (2)$$

( $a_j \geq 0$  — постоянные) имела ограниченное решение  $y(t)$  при всяких ограниченных  $x(t)$ ,  $\varphi(t)$ , необходимо и достаточно, чтобы все корни  $z$  уравнения

$$z = \exp \left[ \sum_{j=1}^n \lambda_j z^{a_j} \right] = 1 \quad (3)$$

лежали вне единичного круга.

При этом число  $z = \rho e^{i\varphi}$  ( $-\pi \leq \varphi < \pi$ ) мы называем корнем уравнения (3), если существует такое целое  $k$ , что при

$$z \rho \exp[i(\varphi + 2k\pi)], \quad z^{a_j} = \rho^{a_j} \exp[i(\varphi + 2k\pi)a_j]$$

уравнение (3) удовлетворяется и выполняется дополнительное условие

$$\varphi + \text{Im} \left( \sum_{j=1}^n \lambda_j z^{a_j} \right) = -2k\pi.$$

Это условие означает, что аргумент левой части уравнения (3) должен равняться нулю, если под аргументом  $z$  понимать  $\varphi + 2k\pi$  и под аргументом  $\exp \left[ \sum_{j=1}^n \lambda_j z^{a_j} \right]$  понимать  $\text{Im} \left( \sum_{j=1}^n \lambda_j z^{a_j} \right)$ .

Примечание. Такое определение корней обеспечивает их непрерывную зависимость от параметров  $\lambda_j$  и  $a_j$ , входящих в уравнение (3).

Теорема 1 доказывается вначале для случая, когда краевая задача (2) имеет соизмеримые запаздывания  $a_j = m_j a$  ( $m_j$  целые,  $a > 0$ ), а затем в общем случае путем аппроксимации любых запаздываний соизмеримыми.

Теорема 2. Рассмотрим краевую задачу вида

$$\frac{dy}{dt} - \sum_{j=1}^n A_j(t) y(t - \alpha_j(t)) = x(t) \quad (0 \leq t < \infty),$$

$$y(t) = \varphi(t) \quad (t \leq 0, \alpha_j(t) \geq 0). \quad (4)$$

Здесь  $A_j(t)$  — непрерывные семейства линейных операторов, действующих в  $\tilde{E}$ , которые допускают представление

$$A_j(t) = A_j^{(1)}(t) + A_j^{(2)}(t).$$

При этом удовлетворяются условия:

1) Семейства операторов  $\{A_j^{(1)}(t)\}$  компактны: из всякой последовательности  $\{A_j^{(1)}(t_m)\}$  можно выделить сходящуюся по норме часть.

2) При достаточно больших  $t$  операторы  $A_j^{(1)}(t)$  попарно перестановочны:  $A_j^{(1)}(t) A_k^{(1)}(t) = A_k^{(1)}(t) A_j^{(1)}(t)$ .

3) Существуют сильные производные  $\frac{d}{dt} [A_j^{(1)}(t)]$ .

$$4) \lim_{t \rightarrow +\infty} \left\| \frac{d}{dt} [A_j^{(1)}(t)] \right\| = 0.$$

$$5) \lim_{t \rightarrow +\infty} \|A_j^{(2)}(t)\| = 0.$$

Пусть, далее,  $\alpha_j(t)$  — непрерывные ограниченные функции, которые можно представить в виде  $\alpha_j(t) = \alpha_j^{(1)}(t) + \alpha_j^{(2)}(t)$ , причем  $\frac{d}{dt} [\alpha_j^{(1)}(t)] \rightarrow 0$ ,  $\alpha_j^{(2)}(t) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow +\infty$ .

Рассмотрим всевозможные предельные операторы  $A_j^{(\omega)}$  и предельные значения функций  $\alpha_j^{(\omega)}$ , порождаемые любыми общими последовательностями:  $t_m \rightarrow +\infty$ ,  $A_j(t_m) \rightarrow A_j^{(\omega)}$ ,  $\alpha_j(t_m) \rightarrow \alpha_j^{(\omega)}$ .

Для того чтобы краевая задача (4) имела ограниченное решение  $y(t)$  при всяких ограниченных  $x(t)$ ,  $\varphi(t)$ , достаточно, чтобы для любых  $\lambda_j^{(\omega)}$  из спектров  $A_j^{(\omega)}$  и соответствующих  $\alpha_j^{(\omega)}$  все корни уравнения

$$z \exp \left[ \sum_{j=1}^n \lambda_j^{(\omega)} z^{\alpha_j^{(\omega)}} \right] = 1$$

лежали вне единичного круга.

(Корни понимаются в том же смысле, что и в теореме 1.)

В случае конечномерности пространства  $\tilde{E}$  данный достаточный признак становится также и необходимым, если  $\lambda_j^{(\omega)}$  выбирать из спектров предельных операторов  $A_j^{(\omega)}$  в их общих инвариантных подпространствах.

Одесский гидрометеорологический институт

Поступило  
9 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> З. И. Рехлицкий, ДАН, 111, № 1 (1956). <sup>2</sup> З. И. Рехлицкий, ДАН, 18, № 3 (1958). <sup>3</sup> М. А. Рутман, ДАН, 101, № 2 (1955). <sup>4</sup> М. А. Рутман, ДАН, 101, № 6 (1955). <sup>5</sup> М. А. Рутман, ДАН, 108, № 5 (1956).



В. К. САУЛЬЕВ

# О ЧИСЛЕННОМ ИНТЕГРИРОВАНИИ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 14 XI 1958)

Рассмотрим уравнение

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \Delta U \quad \left( \Delta = \sum_{i=1}^m \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right). \quad (1)$$

Введем для каждого фиксированного значения  $t$ , взятого с шагом  $l$ , в области изменения пространственных переменных кубическую решетку с шагом  $h$  и обозначим  $r = l/h^2$ ;  $u_{ik} = u(i_1 h, i_2 h, \dots, i_m h, kl)$ ;  $\sum_{[2m]}^+ u_{ik}$  (соответственно

$\sum_{[2m(m-1)]}^x u_{ik}$ ) — сумма значений функции  $u$  при  $t = kl$  во всех узлах кубической решетки, отстоящих от узла  $(i_1 h, i_2 h, \dots, i_m h, kl)$  на расстояние  $\sqrt{2} h$  (соотв.  $\sqrt{2} h$ ). Здесь индексы  $[2m]$  и  $[2m(m-1)]$  под знаком суммирования означают, что числа слагаемых в этих суммах равны соответственно  $2m$  и  $2m(m-1)$ .

Простейшее явное разностное уравнение для уравнения (1), как известно, можно записать так

$$L_h u_{ik} \equiv \frac{u_{i, k+1} - u_{i, k}}{l} - \frac{\sum_{[2m]}^+ u_{i, k} - 2m u_{i, k}}{h^2} = 0. \quad (2)$$

При помощи разложений в соответствующие ряды Тейлора легко проверить, что для достаточно гладкой функции  $v$  имеет место соотношение

$$L_h v_{i, k} = \frac{\partial v_{i, k}}{\partial t} - \sum_{i=1}^m \frac{\partial^2 v_{i, k}}{\partial x_i^2} + \frac{l}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \frac{h^2}{12} \sum_{i=1}^m \frac{\partial^4 v}{\partial x_i^4} + O(l^2 + h^4).$$

Отсюда для функции  $U$ , удовлетворяющей уравнению (1), в силу равенства

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial^4 U}{\partial x_i^4} = \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - 2 \sum_{i, j=1 (i \neq j)}^m \frac{\partial^4 U}{\partial x_i^2 \partial x_j^2},$$

имеем

$$0 = \frac{\partial U_{i, k}}{\partial t} - \Delta U_{i, k} = L_h U_{i, k} - \frac{1}{2} \left( l - \frac{h^2}{6} \right) \frac{\partial^2 U_{i, k}}{\partial t^2} - \frac{h^2}{6} \sum_{i, j=1 (i \neq j)}^m \frac{\partial^4 U_{i, k}}{\partial x_i^2 \partial x_j^2} + O(l^2 + h^4). \quad (3)$$

Заменяя справа в (3) производные соответствующими центральными разностными отношениями и отбрасывая соответствующие малые члены

после простых преобразований<sup>3</sup> получим явное<sup>3</sup> разностное уравнение:

$$u_{i, k+1} = \frac{\frac{r}{3}(4-m) \sum_{[2m]}^+ u_{i, k} + \frac{r}{6} \sum_{[2m(m-1)]}^\times u_{i, k} + \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2r} - mr(7-m) \right] u_{i, k} + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{6r} \right) u_{i, k-1}}{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{6r} \right)} \quad (4)$$

Это уравнение при  $m > 1$  для просчета одного узла требует  $(2m^2 + 5)$  арифметических операций (уравнение (2) для просчета одного узла требует  $2(m+1)$  арифметических операций) и аппроксимирует уравнение (1) с погрешностью  $O(l^2 + h^4)$ . При  $m > 4$  уравнение (4) для всех  $r > 0$  неустойчиво. При  $m \leq 4$  для устойчивости уравнения (4) необходимо и достаточно, чтобы для любых чисел  $\alpha_i$ , удовлетворяющих неравенствам  $-1 \leq \alpha_i \leq 1$ , выполнялось соотношение

$$r \leq \left( m(7-m) - 2(4-m) \sum_{i=1}^m \alpha_i - 2 \sum_{i,j=1 \atop (i \neq j)}^m \alpha_i \alpha_j \right)^{-1/2}.$$

В частности, для  $m=1$  условие устойчивости уравнения (4) имеет вид  $r \leq 1/2\sqrt{3}$ , а для  $m=2, 3, 4$  вид  $r \leq 1/4$ .

Уравнение (4) при  $m=1$  другим путем выведено в работе (1). При  $m=1$  и 2 и  $r=1/6$  (для этого значения  $r$  коэффициент при  $u_{i, k-1}$  обращается в нуль!) уравнение (4) совпадает с соответствующими уравнениями, описанными в (2). Особый практический интерес представляют частные случаи уравнения (4) при  $m=2$  и  $m=3$ . Так, при  $m=2$  имеем

$$u_{i, j, k+1} = \alpha u_{i, j, k} + \beta \left( 4 \sum^+ u_{i, j, k} + \sum^\times u_{i, j, k} \right) + \gamma u_{i, j, k-1}, \quad (5)$$

где индексы под знаками сумм опущены и введены обозначения

$$u_{i, j, k} = u(ih, jh, kl), \quad \alpha = \frac{\frac{1}{r} - 20r}{3 \left( 1 + \frac{1}{6r} \right)}, \quad \beta = \frac{r}{3 \left( 1 + \frac{1}{6r} \right)}, \quad \gamma = \frac{1 - \frac{1}{6r}}{1 + \frac{1}{6r}}.$$

При частном значении  $r$ , именно  $r = 2/9$ , уравнение (5) совпадает с уравнением, рассмотренным в работе (1).

Обратим внимание на то, что уравнение (5) имеет то же условие устойчивости, что и обычное явное уравнение

$$u_{i, j, k+1} = (1 - 4r) u_{i, j, k} + r \sum^+ u_{i, j, k} \quad (6)$$

(уравнение (2) при  $m=2$ ), т. е.  $r \leq 1/4$ .

Уравнение (5) несколько сложнее, чем уравнение (6): оно требует для просчета одного узла 13 арифметических операций вместо 6 в случае обычного явного уравнения (6). Однако, как это было уже отмечено, уравнение (5) имеет погрешность  $O(h^4)$  вместо  $O(h^2)$  в случае уравнения (6). Последнее обстоятельство допускает в случае использования уравнения (5) резкое уменьшение по сравнению со случаем уравнения (6) общего числа просчитываемых узлов, что в конечном счете требует меньшего времени работы вычислительной машины. Проиллюстрируем сказанное примером.

**Пример \*.** К уравнению (1) при  $m=2$  добавим следующие дополнительные условия:  $U(0, y, t) = U(1, y, t) = U(x, 0, t) = U(x, 1, t) = 0$ ,  $U(x, y, 0) = \sin \pi x \sin \pi y$ . Точные значения решения и найденные по формулам (5) и (6) в центре квадрата, а также максимальные абсолютные погрешности при  $h = 1/6$  и  $h = 1/12$  для различных моментов времени  $t$  запишем в виде таблицы:

\* Пример просчитан М. И. Маловой на электронной вычислительной машине «Стрела» на кафедре вычислительной математики МГУ.

	$h = 1/6, l = h^2/5$		$h = 1/12, l = h^2/5$	
	$t = 0,14444$	$t = 0,27778$	$t = 0,14028$	$t = 0,28055$
Точное решение	0,057774	0,0041563	0,062726	0,0039346
Решение по (5)	0,057820	0,0041602	0,062728	0,0039347
Решение по (6)	0,055945	0,0040077	0,062496	0,0039194
Макс. абс. погрешность по (5)	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Макс. абс. погрешность по (6)	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Из этой таблицы, по крайней мере для рассматриваемого примера явствует, что уравнение (5) при  $h = 1/6$ , дает, во всяком случае, не меньшую точность, чем уравнение (6) при  $h = 1/12$ . Если считать, что формула (5) при шаге  $2h$  дает примерно ту же точность, что и формула (6) при шаге  $h$ , то это означает, что общее число просчитываемых узлов для достижения данного значения  $t = T$  будет в случае формулы (5) в  $2^4 = 16$  раз меньше, чем в случае формулы (6), так как увеличение шага  $h$  в 2 раза вызывает уменьшение числа узлов на данном слое в 4 раза и, кроме того, уменьшение, в силу условия  $l/h^2 = \text{const}$ , числа слоев в 4 раза. Таким образом, пример показывает, что при пользовании уравнением (5) вместо уравнения (6) получается выигрыш в числе арифметических операций в  $16 \cdot 6/13 \approx 7$  раз.

При  $m > 2$  выигрыш будет еще больше. Действительно, предположив опять, что для получения одной и той же точности в формуле (4) можно взять в 2 раза больший шаг  $h$ , чем в формуле (2), приведем следующую таблицу ( $C$  и  $T$  — некоторые постоянные):

Уравнение	Число узлов на одном слое	Число просчитываемых слоев	Общее число просчитываемых узлов	Число арифметич. операций, необходимых для просчета одного узла	Общее число арифметич. операций
(2)	$\frac{C}{h^m}$	$\frac{2mT}{h^2}$	$\frac{C}{h^m} \frac{2mT}{h^2}$	$2(m+1)$	$\frac{4CTm(m+1)}{h^{m+2}}$
(4)	$\frac{C}{(2h)^m}$	$\frac{4T}{(2h)^2}$	$\frac{C}{(2h)^m} \frac{4T}{(2h)^2}$	$2m^2 + 5$	$\frac{4CT(2m^2 + 5)}{(2h)^{m+2}}$

Из этой таблицы следует, что при пользовании уравнением (4) вместо уравнения (2) при  $m = 2, 3$  и 4 получается выигрыш в числе арифметических операций примерно в  $2^{m+2} m(m+1)(2m^2+5)^{-1}$  раз, т. е. соответственно в  $\approx 7, \approx 17$  и  $\approx 35$  раз.

Для  $m = 1$  при частном значении  $r = 1/2\sqrt{15}$  уравнение (4) имеет вид

$$u_{i,k+1} = \frac{\left(\frac{\sqrt{15}}{3} - \frac{1}{\sqrt{15}}\right) u_{ik} + \frac{1}{2\sqrt{15}} (u_{i-1,k} + u_{i+1,k}) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{15}}{3}\right) u_{i,k-1}}{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{15}}{3}\right)} \quad (7)$$

Уравнение (7) замечательно тем, что оно имеет погрешность  $O(l^3 + h^6)$ . В нашей работе (3) описано другое разностное «сверхточное» уравнение имеющее погрешность  $O(l^3 + h^6)$ . Однако, в противоположность уравнению (7), это уравнение неявное.

Результаты этой работы не распространяются на случаи уравнений с переменными коэффициентами.

В заключение выражаю благодарность акад. С. Л. Соболеву за дискуссию по данной работе.

Поступило  
13 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> П. П. Юшков, Докл. АН БССР, 1, № 3, 89 (1957). <sup>2</sup> Д. Ю. Панов, Справочник по численному решению дифференциальных уравнений в частных производных 1951. <sup>3</sup> В. К. Саульев, ДАН, 118, № 6, 1088 (1958).



Иштван ФЕНЬЕ

# О ТЕОРИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ ТИПА ВОЛЬТЕРРА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 12 XI 1958)

Недавно Л. А. Сахнович <sup>(1)</sup> доказал интересную теорему, согласно которой всякий интегральный оператор типа Вольтерра, удовлетворяющий известным требованиям, линейно эквивалентен интегральному оператору

$$If = \int_0^x f(t) dt \quad (f(t) \in L^2[0, a]).$$

В этой же работе дается критерий того, когда данный интегральный оператор типа Вольтерра является итерацией  $n$ -й степени другого оператора.

В настоящей работе мы дадим новое и, по нашему мнению, более простое доказательство упомянутой теоремы Л. А. Сахновича, а также изложим и докажем обобщения некоторых других его теорем.

§ 1. О п р е д е л е н и е. Интегральные операторы  $k$  и  $l$  типа Вольтерра, действующие в пространстве  $L^2[0, a]$ , называются л и н е й н о э к в и в а л е н т н ы м и, если существует ограниченный линейный оператор  $V$ , удовлетворяющий следующим условиям: 1) существует ограниченный обратный оператор  $V^{-1}$ ; 2) имеет место равенство  $k = V l V^{-1}$ .

Т е о р е м а 1. Пусть  $K(x, y)$  — ядро оператора  $k$  типа Вольтерра. Предположим, что

$$K(x, x) \equiv 1, \quad \frac{\partial K(x, x)}{\partial x} \equiv 0 \quad (0 \leq x \leq a)$$

и  $\partial^2 K / \partial x \partial y$  существует и ограничена. Тогда оператор  $k$  линейно эквивалентен оператору

$$If = \int_0^x f(t) dt \quad (f \in L^2[0, a]).$$

Доказательство. Достаточно доказать, что существует ограниченное ядро  $M(x, y)$ , причем  $M(x, y) \equiv 0$ , если  $a \geq y > x$ , и имеет место равенство

$$k = (E + m)^{-1} I (E + m), \quad (1,1)$$

где  $m$  — оператор, определяемый ядром  $M$ , а  $E$  — единичный оператор. Из (1,1) следует

$$(E + m)k = I(E + m). \quad (1,2)$$

Нашей целью является определение ядра  $M$  при известном  $k$ .

Рассмотрим интегральное уравнение  $k\varphi = \Phi$ , где  $\Phi$  — любая дифференцируемая функция и  $\Phi(0) = 0$ . Решая интегральное уравнение, получаем

$$\varphi = k^{-1}\Phi = \Phi' + \int_0^x F(x, y) \Phi'(y) dy = \Phi'(x) - \int_0^x \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} \Phi(y) dy,$$

где  $-F(x, y)$  — является резольвентой ядра  $\partial k / \partial x$ . Обозначая  $\partial F / \partial y = \Omega$ , отсюда получаем  $k^{-1} = I^{-1} - \omega$ . Таким образом, на основании (1,2)

$$E + m = I(E + m)(I^{-1} - \omega),$$

или

$$Im - mI = I\omega I + Im\omega I.$$

Отсюда

$$M(x, y) = \int_0^x \Omega(t, y - x + t) dt + \\ + \int_0^x \int_t^{y-x+t} M(t, \tau) \Omega(\tau, y - x + t) d\tau dt \quad (M(0, y) = 0, 0 \leq y \leq a). \quad (1,3)$$

По отношению к ядру  $M(x, y)$  — это интегральное уравнение типа Вольтерра второго рода (относительно функций двух переменных), имеющее единственное решение. Из него можно определить ядро  $M$ , например, методом последовательных приближений. Так как ядро  $\Omega$  является вольтерровым, нетрудно проверить, что и  $M$ , определяемое уравнением (1,3), является вольтерровым. Следовательно, оператор  $(E + m)^{-1}$  существует.

Таким образом, теорема доказана.

Замечание. Наши предположения  $K(x, x) \equiv 1$  и  $\partial K(x, x) / \partial x \equiv 0$ , использованные в теореме, могут быть опущены. Достаточно лишь предположить, что  $K(x, x) \neq 0$  ( $0 \leq x \leq a$ ). Действительно, рассмотрим вместо  $K(x, y)$  ядро

$$K_1(x, y) = \exp \left[ - \int_0^x \frac{\partial K(t, t)}{\partial x} \frac{1}{K(t, t)} dt \right] \cdot \exp \left[ \int_0^y \frac{\partial K(t, t)}{\partial x} \frac{1}{K(t, t)} dt \right] \frac{K(x, y)}{K(y, y)}.$$

Ясно, что  $K_1(x, x) = 1$ ,  $\frac{\partial K_1(x, x)}{\partial x} = 0$ . Применяя нашу теорему к ядру  $K_1$ , мы получим, очевидно, подобное утверждение и для ядра  $K$ .

§ 2. Определение 1. Итерацией  $p$ -й степени ( $p > -1$ ) оператора  $I$  называется оператор  $I_p$ , для которого

$$I_p f = \int_0^x \frac{(x-y)^{p-1}}{\Gamma(p)} f(y) dy \quad (f \in L^2[0, a]). \quad (2,1)$$

Если  $p = 1/n$ , где  $n$  — целое число, то  $I_{1/n}$  является той операцией, итерации  $n$ -й степени которой равен  $I$ . Легко убедиться, что

$$(I_p)_q = I_{pq}, \quad I_p I_q = I_{p+q}.$$

Пусть

$$l\varphi = \int_0^x L(x-y) \varphi(y) dy \quad (\varphi \in L^2[0, a])$$

оператор, ядро которого  $L(t) = t^n \lambda(t)$  ( $t \geq 0$ ), и  $\lambda(0) \neq 0$ , где  $n \geq 0$  — целое число, а  $\lambda(t)$  — по крайней мере  $n+1$  раз дифференцируемая функция. Предположим еще, что  $(n+1)$ -я производная функции  $L$  ограничена. Очевидно, что

$$L(t) = L^{(n)}(0) I_n [1 + IH(t)],$$

где функция  $Ht = \frac{1}{L^{(n)}(0)} L^{(n+1)}(t)$  ограничена.

Определение 2. Под итерацией  $p$ -й степени оператора  $l$  понимаем

$$l_p = L^{(n)}(0)^p I_{np} \left( \sum_{k=0}^{\infty} \binom{p}{k} I_p h_k \right), \quad (2,2)$$

где  $h$  означает оператор

$$h\varphi = \int_0^x H(x-y)\varphi(y)dy \quad (\varphi \in L^2[0, a]).$$

Такое определение имеет смысл для любого  $p \geq 0$ . Действительно, достаточно доказать, что  $l_p$  является оператором, определенным ограниченным ядром. Если в сегменте  $[0, a]$   $|H| \leq \chi$ , то абсолютная величина каждого члена ряда (2.2) не больше, чем абсолютная величина соответствующих членов сходящегося ряда

$$\frac{a^{p-1}}{\Gamma(p)} \sum_{k=0}^{\infty} \left| \binom{p}{k} \right| \frac{a^{k-1}}{k} \chi^k,$$

что и доказывает утверждение.

**Определение 3.** Если  $L(t) = t^\alpha \lambda(t)$  ( $\lambda(0) \neq 0$ ) и  $\alpha$  — положительное нецелое число, то и в этом случае можно определить итерацию  $p$ -й степени соответствующего оператора  $l$ , предполагая что  $\lambda(t)$  — по крайней мере  $[\alpha + 1]$  раз дифференцируемая функция и  $[\alpha + 1]$ -я производная ограничена в сегменте  $[0, a]$ .

Пусть  $\beta[\alpha + 1] = (\alpha + 1)$  и  $\varphi \in L^2[0, a]$ ; тогда с помощью простого вычисления получаем

$$m\varphi = I_\beta l\varphi = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \int_0^x (x-y)^{[\alpha+1]} \mu(x-y)\varphi(y)dy,$$

где

$$\mu(t) = \int_0^1 \rho^{\alpha} (1-\rho)^{\beta} \lambda(\rho t) d\rho.$$

Очевидно, что функция  $\mu(t)$  дифференцируема по крайней мере  $[\alpha + 1]$  раз и  $\mu(0) \neq 0$ . Это означает, что оператор  $m_p$  по определению 2 существует, и тогда можно положить

$$l_p = I_{-\beta p} m_p \quad (2.3)$$

потому, что  $I_2 I_{-2} = E$ .

Если  $l$  и  $n$  — операторы, удовлетворяющие условиям определения 2 или 3, то справедливы равенства

$$l_p l_q = l_{p+q}, \quad (ln)_p = l_p n_p.$$

Доказательство легко следует из ряда (2.2), сходящегося абсолютно и равномерно.

Если мы в (2.2) или (2.3) положим  $p = 1/n$  ( $n$  — целое положительное число) и применим последнее утверждение, то получим, что  $n$ -я итерация оператора  $l_{1/n}$  равна  $l$ .

Таким образом, мы получили новое доказательство теоремы Л. А. Сахновича ( $(1^1)$ , § 3, теорема 1).

§ 3. Мы дадим определение  $n$ -го корня для интегрального оператора типа Вольтерра

$$k\varphi = \int_0^x K(x, y)\varphi(y)dy \quad (\varphi \in L[0, a]). \quad (3.1)$$

Пусть ядро оператора  $k$  удовлетворяет условиям теоремы 1. Тогда существует такой оператор  $V$ , что  $k = VIV^{-1}$ .



Определение. Под итерацией  $p$ -й степени оператора понимаем оператор

$$k_p = VI_p V^{-1},$$

где  $I_p$  означает оператор, определенный в (2,1).

Очевидно, что

$$k_p k_q = k_{p+q}.$$

Если же  $p = 1/n$ , где  $n$  — положительное целое число, то итерация  $n$ -й степени оператора  $k_{1/n}$  является оператором  $k$ . Таким образом, справедлива:

Теорема 2. Если ядро оператора  $k$  удовлетворяет условиям теоремы 1, то всегда существует оператор  $l$ , для которого  $l_n = k$ .

Теорема 3. Если ядро оператора  $k$  задается формулой

$$K(x, y) = (y - x)^n \Lambda(x, y),$$

где  $\Lambda(x, x) \neq 0$  и  $n$  — положительное целое число, а функция  $\Lambda$  имеет непрерывные производные до порядка  $n+2$ , то существует оператор  $l$  такой, что  $l_n = k$ .

Доказательство. Пусть  $V$  — произвольный оператор, фигурирующий в теореме 1, и пусть

$$r = VI_n V^{-1}.$$

Тогда, как известно из общей теории интегральных уравнений типа Вольтерра,  $k = rq = qr$ , где ядро оператора  $q$  удовлетворяет условиям: 1)  $Q(x, x) \neq 0$ , 2) функция  $Q(x, y)$  имеет ограниченные производные второго порядка. Тогда на основании замечания к теореме 1 существует линейный ограниченный оператор  $W$ , для которого имеет место равенство  $Q = WIW^{-1}$ . Определим теперь оператор  $l$  следующим образом:

$$l = VIV^{-1}WI_{1/n}W^{-1}.$$

Очевидно, итерация  $n$ -й степени оператора  $l$  равна  $k$ .

В заключение отметим, что итерацию  $\frac{1}{n}$ -й степени интегрального оператора типа Вольтерра можно определить и в том случае, если ядро оператора является только непрерывной функцией, а не обязательно дифференцируемой. Для этого нужно воспользоваться теорией обобщенных функций.

Поступило  
28 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Сахнович, Изв. АН СССР, сер. матем., 22, 298 (1958).

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, Б. И. КОТЛЯР и Г. А. ШАПИРО

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В НЕКОТОРЫХ АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ И ФЕРРИТАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 19 XI 1958)

Большинство известных антиферромагнетиков является соединениями, в кристаллических решетках которых магнитоактивные атомы разделены немагнитными ионами, такими как кислород, сера и ее аналоги или галоиды. С другой стороны, опыты Шулла и др. <sup>(1)</sup> по дифракции нейтронов в различных антиферромагнитных соединениях непосредственно показали, что в этих телах основную роль играет не прямое взаимодействие магнитных ионов, расположенных в ближайшем соседстве друг к другу, а взаимодействие с ионами, расположенными во второй координационной сфере. В связи с этим в современной теории антиферромагнетизма большое значение прибрели представления о так называемом косвенном обмене между магнитоактивными атомами, не являющимися ближайшими соседями <sup>(2-7)</sup>. По Крайерсу, впервые указавшему на возможность такого взаимодействия, оно осуществляется благодаря образованию «возбужденных состояний» промежуточных немагнитных атомов (например кислорода), играющих роль передатчиков связи между магнитоактивными атомами вещества.

Несмотря на то, что теоретическая разработка этих идей позволила объяснить и связать воедино многие явления из области магнетизма, их проверка и всестороннее исследование, как известно, до сих пор еще вызывают большой интерес и потребовали постановки большого числа исследований в смежных областях.

Одним из возможных и достаточно прямых методов экспериментального изучения некоторых из этих вопросов мог бы оказаться метод, основанный на исследовании тонкой структуры рентгеновских спектров атомов, входящих в состав антиферромагнитных материалов. Настоящая работа, насколько нам известно, является первым экспериментальным исследованием этой области. Ее целью является выяснение направления и масштаба изменений в тонкой структуре рентгеновских *K*-спектров поглощения железа антиферромагнетиках и ферритах, связанных с изменением магнитного состояния этих веществ, и определение путей наиболее целесообразного развития исследований в этой области в дальнейшем.

В качестве объекта исследования были выбраны антиферромагнитная модификация окиси железа ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и группа ферритов Ni, Co, Mn, Sr, Zn. Исследованные ферриты Mn, Co, Ni и Zn обладают аналогичной кристаллической структурой, которая относится к типу нормальной структуры шпинели. В этой структуре ионы кислорода с большой степенью приближения образуют плотнейшую упаковку, в тетраэдрических пустотах которой располагаются ионы двухвалентных металлов, а октаэдрических — трехвалентные ионы железа.

Для проведения работы был использован рентгеновский фокусирующий электрограф типа Иоганна. Для уменьшения ширины рентгеновских линий фокальной плоскости прибора он был реконструирован так, что позволял

регистрировать спектры на фотопленку, расположенную перпендикулярно к направлению падающих на нее рентгеновских лучей. Отражающий кристалл — кварц, плоскость (1340) с постоянной  $d = 1,17 \text{ \AA}$ . Спектры поглощения железа регистрировались в первом порядке отражения. Дисперсия —  $3,8 \text{ X/мм}$ . Режим работы рентгеновской трубки спектрографа 30 кв и 30 ма. Экспозиция 3—6 час. Для определения длины волны отдельных точек краев поглощения Fe в исследованных соединениях в качестве линий сравнения использовались  $K\alpha_{1,2}$ -линии Co. Точность в определении местоположения рентгеновских линий 0,15—0,2 эВ. Выбор оптимальной толщины поглотителя

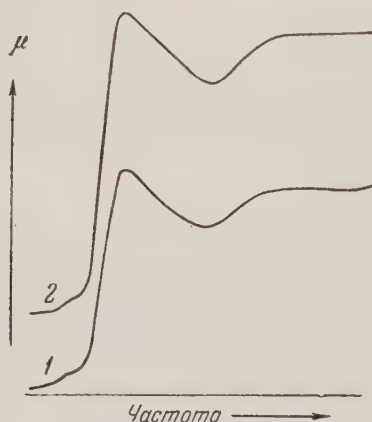


Рис. 1. Тонкая структура рентгеновского  $K$ -спектра поглощения железа в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при различных толщинах поглотителя: 1 —  $5 \text{ мг/см}^2$ , 2 —  $13 \text{ мг/см}^2$

использовались  $K\alpha_{1,2}$ -линии Co. Точность в определении местоположения рентгеновских линий 0,15—0,2 эВ. Выбор оптимальной толщины поглотителя

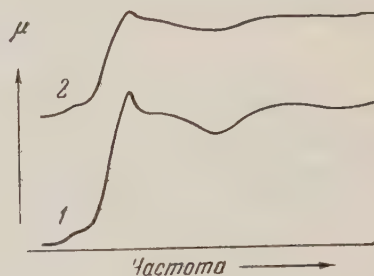


Рис. 2. Тонкая структура рентгеновского  $K$ -спектра поглощения железа в  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  при различных толщинах поглотителя: 1 —  $5 \text{ мг/см}^2$ ; 2 —  $8 \text{ мг/см}^2$

теля производился на основании результатов экспериментального изучения тонкой структуры спектров в различных объектах при изменении плотности поглотителя в довольно широких пределах.

Некоторые из таких спектров, относящихся к  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  приведены для примера на рис. 1 и 2. Как видно, значительное (почти трехкратное для окиси железа и двукратное для марганцевого феррита) изменение толщины поглотителя очень мало сказывается на относительной интенсивности длинноволновой области поглощения в спектре поглощения железа в этих соединениях, но приводит к обеднению флуктуациями и искажению истинного соотношения их интенсивностей с коротковолновой стороны границы поглощения.

Серией подобных опытов было установлено, что оптимальная плотность поглотителя соответствует плотности  $5 \text{ мг/см}^2$ . Спектры регистрировались фотографическим методом, фотометрировались на нескольких высотах после усреднения результатов трех параллельных опытов и пересчета к шкале энергий (эВ) сопоставлялись друг с другом. Группа полученных таким образом краев поглощения железа в различных соединениях изображена на рис. 3. На рис. 4 сопоставлены края поглощения Fe в его окиси и железном феррите.

Рассмотрение полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие предварительные заключения.

1. Длина волны первого максимума поглощения и положение средней точки края поглощения железа в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и исследованных ферритах подобно тому как это отмечалось ранее <sup>(8)</sup> при исследовании влияния ферромагнитного превращения в магнитных материалах, практически, не зависит от магнитного состояния вещества. В группе изученных ферритов оно не зависит также от природы двухвалентного металла.

2. Упорядоченное распределение электронных спинов в антиферромагнитике приводит к уменьшению относительной интенсивности длинновол-



вой области в спектре поглощения переходного металла по сравнению с парамагнитным или ферромагнитным состояниями вещества. Как это уже неоднократно отмечалось, рентгеновское поглощение в этой области спектра связано с перебросом  $1s$ -электронов переходного элемента на вакантные уровни в его  $3d$ -оболочке, которые в различных соединениях в большей или меньшей мере перекрываются с  $4s$ - и  $4p$ -состояниями. Влияние антиферромагнитной упорядоченности на тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения атомов переходных элементов таким образом в известном смысле аналогично влиянию, которое оказывает на эти спектры вступление атомов поглощающего элемента в интенсивную гибридную ковалентную связь <sup>(9)</sup>.

3. С коротковолновой стороны рентгеновских спектров поглощения всех изучавшихся в настоящей работе ферритов наблюдается более или менее четко выраженная тонкая структура, появление которой, по аналогии

с коротковолновой стороны рентгеновских спектров поглощения всех изучавшихся в настоящей работе ферритов наблюдается более или менее четко выраженная тонкая структура, появление которой, по аналогии

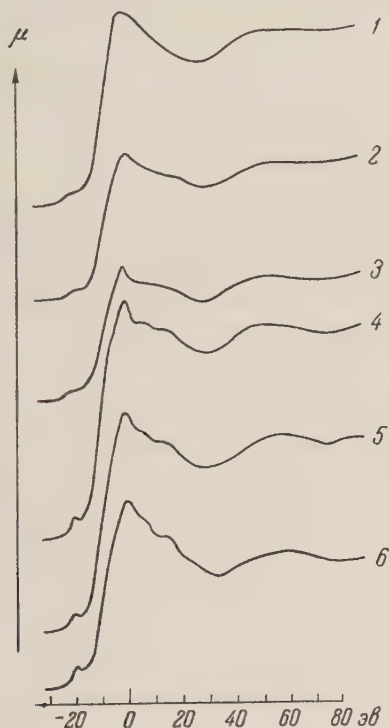


Рис. 3. Тонкая структура рентгеновского  $K$ -спектра поглощения Fe в различных соединениях. 1 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2 —  $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3 —  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4 —  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 —  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6 —  $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

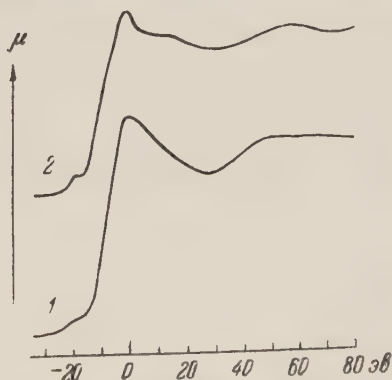


Рис. 4. Сопоставление тонкой структуры  $K$ -спектра поглощения Fe в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1) и  $\text{FeO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (2)

с тем, что наблюдалось в спектрах обоих компонентов галогидных солей щелочных металлов <sup>(10-12)</sup>, можно было бы рассматривать как результат перекрестных переходов  $1s$ -электронов поглощающих атомов на возникающие в процессе образования «косвенной связи» между магнитоактивными атомами в этих соединениях валентные места в  $p$ -оболочках находящихся в возбужденном состоянии ионов кислорода. Если бы эта гипотеза получила подтверждение в дальнейших экспериментальных исследованиях, то обнаруженные в настоящей работе факты можно было бы рассматривать как первое непосредственное экспериментальное доказательство гипотезы Крамерса о механизме «косвенной связи» в антиферромагнетиках. С другой стороны, всестороннее изучение этой тонкой структуры в спектрах различных магнитных материалов могло бы явиться средством для изучения механизма и интенсивности «косвенного обмена» между атомами в этих веществах. С этой точки зрения, в частности, экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, можно было бы рассматривать как указание на изменение характера или интенсивности этого типа взаимодействия между магнитоактивными атомами при переходе от никелевого, кобальтового и цин-

кового феррита к марганцевому и его аналогичность в пределах первой группы соединений.

4. Настоящие выводы носят предварительный характер и должны быть проверены и уточнены в серии дальнейших, более целеустремленно и систематически поставленных опытов. Некоторые из этих экспериментов в настоящее время проводятся в нашей лаборатории.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
17 XI 1958

Одесский педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wallau, Phys. Rev., 83, 333 (1951).  
<sup>2</sup> H. A. Kramers, Physica, 1, 182 (1934). <sup>3</sup> L. Neel, Ann. de Phys., 3, 137 (1948).  
<sup>4</sup> P. Anderson, Phys. Rev., 79, 705 (1950). <sup>5</sup> J. H. Van Vleck, J. de Phys., 12, 262 (1951). <sup>6</sup> M. Shimizu, Progr. Theor. Phys., 8, 416 (1952). <sup>7</sup> I. J amashita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 339 (1954). <sup>8</sup> Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, 1950.  
<sup>9</sup> Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, № 10, 1351 (1957). <sup>10</sup> Э. Е. Вайнштейн, К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, ДАН, 82, 701 (1951). <sup>11</sup> Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ДАН, 105, 1196 (1955). <sup>12</sup> Р. Л. Баринский, Изв. АН СССР, сер. физ., 21, № 10, 1387 (1957).

А. Г. ГОРЕЛИК и В. В. КОСТАРЕВ

## РАДИОЭХО НЕКОТОРЫХ НЕВИДИМЫХ ОБЪЕКТОВ ТРОПОСФЕРЫ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 24 XI 1958)

Неоднократно сообщалось<sup>(1-3)</sup>, что диэлектрические неоднородности тропосферы, обусловленные градиентами метеорологических элементов, могут явиться причиной появления радиолокационных сигналов. Однако природа и структура источников радиоэхо этой категории еще не установлена.

Представлялось, что некоторые данные могут быть получены при исследовании характеристик сигналов и сопоставления их с метеорологическими явлениями. С этой целью в течение 1956—1958 гг. в Центральной аэрологической обсерватории проводилось регулярное радиолокационное зондирование тропосферы. Радиолокационная установка, применявшаяся для зондирования, имела волну 3,2 см, симметричный параболический антенный рефлектор диаметром 20 м и импульсную мощность передатчика около 100 ква.

При наблюдениях многократно обнаруживались точечные источники радиоэхо, высота которых иногда достигала 7 км. В то же время наблюдатели как на земле, так и на аэростате никаких видимых объектов в атмосфере не отмечали. Результаты зондирования фиксировались двумя различными методами.

С целью получения вертикального распределения отражающих объектов использовался инерционный метод регистрации: изображение неподвижной развертки отметчика кругового обзора, модулированной по яркости сигналами радиоэхо, проектировалось на равномерно движущуюся фотопленку. На фотопленке получалась при этом наглядная картина изменения распределения источников радиоэхо по высоте и во времени. С другой стороны, полученная картина являлась пространственным разрезом в вертикальной плоскости, ориентированной по направлению переноса источников ветром.

Для получения особенностей отраженных сигналов регистрировались следовательности отдельных импульсов радиоэхо. Регистрация осуществлялась безынерционным методом, применявшимся ранее при радиолокационном наблюдении турбулентности в облаках<sup>(4)</sup>.

Существенной характеристикой радиоэхо является степень зеркальности сигнала, определяемая по глубине и характеру огибающей последовательности отраженных сигналов. Если единичный сигнал  $A$  — результат суперпозиции регулярно отраженного и хаотического, то его можно выразить в виде

$$A = A_0 \cos \omega_0 t + \sum_1^N a_s \cos (\omega_s t - \varphi_s),$$

где  $A_0$  — амплитуда регулярного сигнала,  $\omega_0$  — частота зондирующего импульса,  $\sum_1^N a_s \cos (\omega_s t - \varphi_s)$  — величина сигнала хаотически движущихся

неоднородностей.  $A_0^2 / \sum_1^N a_s^2 = \beta^2$  представляет отношение энергий зеркальной и хаотической компонент сигнала.

Для определения зеркальности сигнала и среднеквадратичной скорости



движений внутри отражающих объектов использовался метод Я. Л. Аперта <sup>(5)</sup>.

На выходе приемника в интервале между зондирующими импульсами производилась вырезка сигнала в момент, соответствующий высоте преимущественного появления источников радиоэхо. Стробированный сигнал через устройство, запоминающее его значение на интервал между зондирующими импульсами, подавался на вход осциллографа. Синхронно с открытием затвора фотоаппарата на развертывающие пластины осциллографа подключалось пилообразное напряжение длительностью около 4 с. Получающаяся на экране огибающая последовательность импульсов

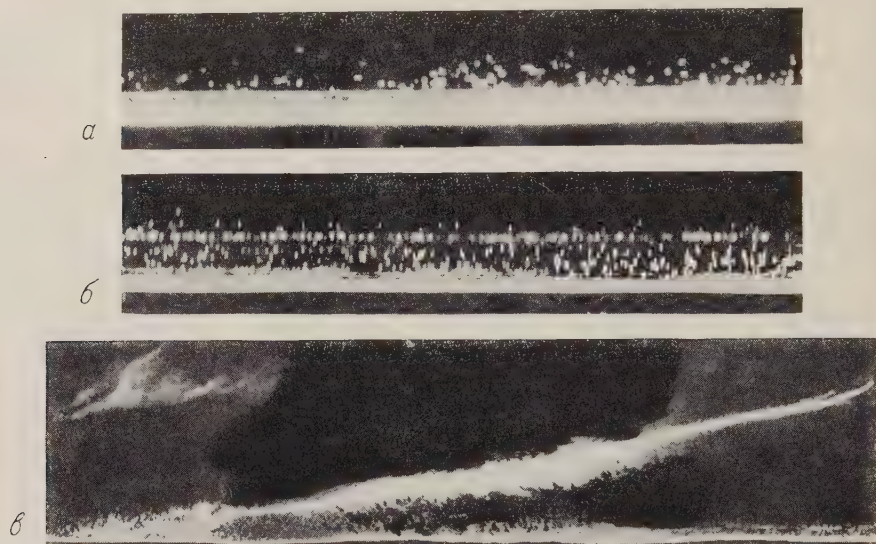


Рис. 1. Образцы записей вертикального распределения источников радиоэхо. *а* — беспорядочное распределение, отчетливо различаются парные отметки двойных сигналов; *б* — горизонтальный слой на высоте 1800 м; *в* — наклонный слой, максимальная высота 7000 м.

фотографировалась и подвергалась обработке. Образцы записей, полученные указанными методами, представлены на рис. 1 и 2.

Зарегистрировано два типа расположения источников сигнала в плоскости разреза: беспорядочное (рис. 1*а*) и имеющее вид горизонтальных или наклонных полос (рис. 1*б* и 1*в*). Наклонные полосы наблюдались весьма редко. Довольно часто регистрировались парные отметки, подобные изображенным на рис. 1*а*.

Последовательности единичных импульсов радиоэхо разделялись по виду огибающей на три категории: *а*) гладкие кривые с высокой зеркальностью сигнала,  $\beta^2 > 7$ ; *б*) кривые, имеющие изрезанную огибающую с несколькими выбросами,  $\beta^2 < 2$ ; *в*) с хаотическим характером огибающей с весьма малой зеркальностью,  $\beta^2 < 1$ .

Величина среднеквадратичной хаотической скорости, полученная обработкой записей, составляла для образования первого вида 1—2 см/сек для второго типа 20—30 см/сек и для хаотических достигала 60 см/сек.

Сравнение результатов радиолокационных наблюдений с обычными аэрологическими измерениями метеорологических элементов в силу большой инерции датчиков температуры и влажности не дало надежных результатов, так как для сопоставления необходимо получать сведения о градиентах в слоях порядка длины волны.

Однако установлены некоторые связи данных радиолокационного зондирования с метеорологическими условиями:

- 1) Сигналы радиоэхо появляются только при высокой влажности воздуха и перегреве почвы.
- 2) Существует годовой и суточный ход. Сигналы наблюдаются в теплое время года, причем количество их достигает максимума днем, в 13—15 час.
- 3) Над полосой преимущественного появления источников радиоэхо обычно располагается инверсионный слой.
- 4) Продолжительность существования сигналов от одного источника уменьшается с увеличением скорости ветра.

Следует также указать слабую зависимость величины сигнала от длительности зондирующего импульса передатчика. Это свидетельствует либо о малых геометрических размерах отражателей, либо об отражении от слоя.

Выдвинуто предположение, что при зондировании обнаруживаются так называемые «термики» — образования перегретого воздуха, отрывающиеся от приземного слоя и образующие замкнутые объемы. Разнообразие характера сигнала, вероятно, обусловлено разницей их внутренней структуры.

Можно предполагать, что гладкие огибающие (рис. 2а) свойственны внутренне однородным образованиям с устойчивой малоподвижной границей, дающей высоко зеркальное отражение. Изрезанные огибающие (рис. 2б, по-видимому, соответствуют слоистой структуре и пульсирующим поверхностям раздела. Хаотический сигнал (рис. 2в), вероятно, свидетельствует о наличии внутри отражающего объема скопления мелких неоднородностей, находящихся в движении.

Радиолокационное зондирование позволяет оценить величину градиентов диэлектрической проницаемости, установить пространственное распределение обнаруженных неоднородностей тропосферы, проследить за эволюцией во времени, определить их концентрацию и т. д.

Поэтому можно надеяться, что радиолокационная информация о тонкой диэлектрической структуре тропосферы окажется полезной при исследовании процессов распространения радиоволн и при изучении метеорологических явлений, таких как турбулентность, теплообмен, влагообмен и облакообразование.

Центральная аэрологическая обсерватория

Поступило 28 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Friend, Proc. IRE, 37, 2 (1949). <sup>2</sup> G. Brown, Quart. J. Roy. Met. Soc., 339 (1953). <sup>3</sup> G. Opdycke, P. Kennedy, Proc. Nat. Electronics Conf., 10 (1954). <sup>4</sup> А. Г. Горелик, В. В. Костарев, А. А. Черников, Метеор. и гидрол., 5, 12 (1958). <sup>5</sup> Я. Л. Альперт, А. А. Айнберг, ЖЭТФ, 21 № 3, 389 (1915).

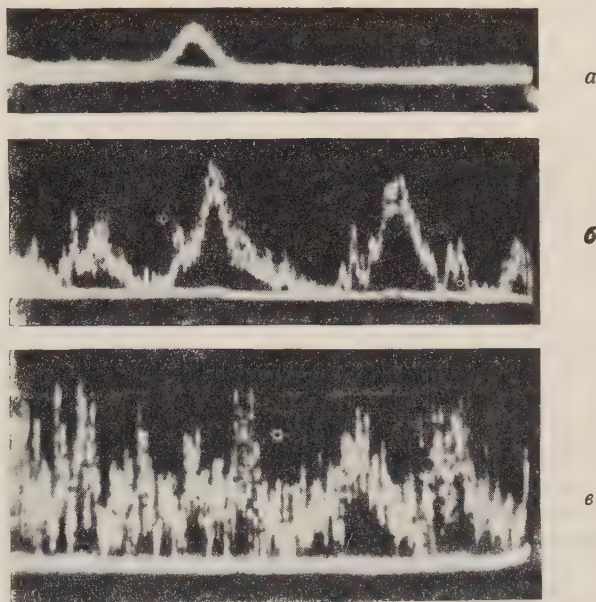


Рис. 2. Записи регистратора огибающей последовательности импульсов. а — огибающая импульсов, изменяющих амплитуду вследствие смещения отражающего объекта относительно антенны; б — изрезанная огибающая; в — хаотические изменяющиеся импульсы

Л. И. ГУДЗЕНКО

# МАЛЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В СУЩЕСТВЕННО НЕЛИНЕЙНОЙ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 27 XI 1958)

Пусть малая флуктуационная сила, действующая на систему с одной степенью свободы, описывается двумерным стационарным случайным процессом  $\lambda f_x$ ,  $\lambda f_y$ , заданным на фазовой плоскости. Напишем уравнение системы в виде

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y) + \lambda f_x(x, y, t), \quad \frac{dy}{dt} = Q(x, y) + \lambda f_y(x, y, t). \quad (1)$$

В окрестности предельного цикла динамической системы ( $\lambda = 0$ )

$$x = x_0(t), \quad y = y_0(t) \quad (2)$$

заменяем координаты  $x, y$  на  $n, s$ . При этом  $n$  — нормальная координата точки  $M(x, y)$ , равная по абсолютной величине расстоянию от  $M$  до ближайшей точки  $M_0$  кривой (2), отрицательная, если  $M$  лежит в области, охватываемой этой кривой;  $s$  — тангенциальная координата точки  $M$ , равная длине дуги  $M_0^{(0)}M_0$ , отсчитываемой по кривой (2) от ее фиксированной точки  $M_0^{(0)}$  в направлении динамического движения по циклу. Будем предполагать, что (2) — гладкая кривая без особых (в смысле дифференциальной геометрии) точек, так что в достаточной близости от нее якобиан  $J = \partial(x, y)/\partial(n, s)$  не обращается в нуль.

Обозначив

$$x = p(n, s), \quad y = q(n, s), \quad N = \frac{1}{J} \left( \frac{\partial q}{\partial s} P - \frac{\partial p}{\partial s} Q \right), \\ S = \frac{1}{J} \left( -\frac{\partial q}{\partial n} P + \frac{\partial p}{\partial n} S \right), \quad f_n = \frac{1}{J} \left( \frac{\partial q}{\partial s} f_x - \frac{\partial p}{\partial s} f_y \right), \quad f_s = \frac{1}{J} \left( -\frac{\partial q}{\partial n} f_x + \frac{\partial p}{\partial n} f_y \right),$$

получим вместо (1)

$$\frac{dn}{dt} = N(n, s) + \lambda f_n(n, s, t), \quad \frac{ds}{dt} = S(n, s) + \lambda f_s(n, s, t),$$

и вместо (2)  $n = 0, s = \theta(t)$ .

Так как функция  $\theta(t)$  монотонно возрастает, можно ввести  $\theta$  вместо  $t$  в качестве нового аргумента. Интересуясь лишь близкой окрестностью цикла, положим  $n = \lambda v$ . В первом приближении по  $\lambda$  имеем тогда

$$\lambda \frac{dv}{d\theta} = \varphi(\theta) [N_0(s) + \lambda v N_1(s) + \lambda f_n(0, s, t(\theta))], \\ \frac{ds}{d\theta} = \varphi(\theta) [S_0(s) + \lambda v S_1(s) + \lambda f_s(0, s, t(\theta))],$$

где  $N_0(s) = N(0, s)$ ,  $N_1(s) = \partial N(0, s)/\partial n$ ,  $S_0(s) = S(0, s)$ ,  $S_1(s) = \partial S(0, s)/\partial n$ ,  $\varphi(\theta) = dt/d\theta$ . Из того, что  $v = 0, s = \theta$  — решение динамической ( $f_n = f_s = 0$ ) системы, следует  $N_0(s) = 0, S_0(s) = 1/\varphi(s)$ .

Вместо  $s$  введем новую переменную  $\sigma = s - \theta$  — разность тангенциальных координат фазовой точки возмущенной системы (1) и фазовой точки, дви-



жушейся по циклу (2) динамической системы. Предполагая, что  $0 \leq \theta \leq \Theta$ ,  $\sigma(0) = 0$ , будем считать  $\sigma$  малой величиной и пренебрегать членами  $\sim \sigma^2$ . Уравнения движения системы принимают при этом вид:

$$\frac{dv}{d\theta} + v N_v(\theta) = f_v(\theta), \quad (3)$$

$$\frac{d\sigma}{d\theta} + \sigma S_\sigma(\theta) = \lambda v S_v(\theta) + \lambda f_\sigma(\theta), \quad (4)$$

где  $N_v(\theta) = -\varphi(\theta) N_1(\theta)$ ,  $S_\sigma(\theta) = -\varphi(\theta) dS_0/d\theta$ ,  $S_v = \varphi(\theta) S_1(\theta)$ ,  $f_v(\theta) = \varphi(\theta) f_n(0, \theta, t(\theta))$ ,  $f_\sigma(\theta) = \varphi(\theta) f_s(0, \theta, t(\theta))$ .

В силу замкнутости кривой (2) функции  $N_v(\theta)$ ,  $S_\sigma(\theta)$ ,  $S_v(\theta)$  периодичны с периодом  $\theta_0$ , равным длине предельного цикла, так что можно написать  $(\omega_0 = 2\pi/\theta_0)$

$$N_v(\theta) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k \exp(ik\omega_0\theta), \quad S_\sigma(\theta) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} b_k \exp(ik\omega_0\theta),$$

$$S_v(\theta) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k \exp(ik\omega_0\theta). \quad (5)$$

Из уравнения (3) вытекает, что условие  $a_0 > 0$  обеспечивает орбитальную асимптотическую устойчивость предельного цикла. Число  $a_0$  в случае его положительности характеризует среднюю жесткость цикла — с ростом  $a_0$  отходы фазовой точки от цикла уменьшаются. Мы будем считать  $a_0$  достаточно большой положительной величиной:  $a_0 \gg 1/\theta$ . При движении по циклу динамической системы равенство  $\sigma(\theta + \theta_0) = \sigma(\theta)$  должно выполняться для любого начального значения  $\sigma(0)$ , поэтому из (4) следует  $b_0 = 0$ .

Скорость движения фазовой точки по циклу динамической системы и статистические характеристики возмущающей силы, вообще говоря, зависят от положения точки на предельном цикле, поэтому корреляционные функции процессов  $f_v(\theta)$  и  $f_\sigma(\theta)$  периодически зависят от  $\theta$ .

$$\langle f_v(\theta + \tau) f_v(\theta) \rangle = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \psi_k^{(v)}(\tau) \exp(ik\omega_0\theta),$$

$$\langle f_\sigma(\theta + \tau) f_\sigma(\theta) \rangle = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \psi_k^{(\sigma)}(\tau) \exp(ik\omega_0\theta),$$

$$\langle f_v(\theta + \tau) f_\sigma(\theta) \rangle = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \varphi_k(\tau) \exp(ik\omega_0\theta).$$

Пусть времена корреляции этих процессов много меньше  $\theta_0/k_0$ , где  $k_0$  — наибольший из номеров гармоник, учитываемых в (5) при выбранной точности расчета. В этом случае напишем:

$$\psi_k^{(v)}(\tau) = \psi_k^{(v)} \delta(\tau), \quad \psi_k^{(\sigma)}(\tau) = \psi_k^{(\sigma)} \delta(\tau), \quad \varphi_k(\tau) = \varphi_k \delta(\tau).$$

Решением системы (3), (4) являются функции

$$v(\theta) = \exp[-a_0\theta - \chi_v(\theta)] \left\{ \int_0^\theta f_v(\xi) \exp[a_0\xi + \chi_v(\xi)] d\xi + v(0) \right\},$$

$$\sigma(\theta) = \lambda \exp[-\chi_\sigma(\theta)] \int_0^\theta [f_\sigma(\xi) + v(\xi) S_v(\xi)] \exp[\chi_\sigma(\xi)] d\xi, \quad (6')$$

где

$$\chi_v(\theta) = \sum_{k \neq 0} \frac{a_k}{ik\omega_0} [\exp(ik\omega_0\theta) - 1], \quad \chi_\sigma(\theta) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \frac{b_k}{ik\omega_0} [\exp(ik\omega_0\theta) - 1].$$

При  $\theta \gg 1/a_0$  начальное отклонение от цикла  $v(0)$  перестает играть роль и уходы по нормали  $v(\theta)$  описываются периодически-нестационарным процессом с корреляционной функцией, равной

$$\langle v(\theta + \tau) v(\theta) \rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Psi_n(\tau) \exp(in\omega_0\theta), \quad (7)$$

где

$$\Psi_n(\tau) = \begin{cases} \sum_{q=-\infty}^{\infty} \Psi_n^{(q)} \exp[(-a_0 + iq\omega_0)\tau], & \tau \geq 0, \\ \sum_{q=-\infty}^{\infty} \Psi_n^{(q)} \exp\{[a_0 + i(n-q)\omega_0]\tau\}, & \tau < 0; \end{cases}$$

$$\Psi_n^{(q)} = \sum_{p, s=-\infty}^{\infty} \frac{\psi_p^{(v)} d_{n-q}^{(v)} d_q^{(v)} l_{s-p}}{2a_0 + is\omega_0},$$

$$d_{q+1}^{(v)} = \frac{1}{\theta_0} \int_0^{\theta_0} \exp[-\chi_v(\xi) - iq\omega_0\xi] d\xi, \quad l_p = \frac{1}{\theta_0} \int_0^{\theta_0} \exp[2\chi_v(\xi) - ip\omega_0\xi] d\xi.$$

Для корреляционной функции тангенциальной составляющей уходов фазовой точки, согласно (6), можно написать

$$\begin{aligned} \langle \sigma(\theta + \tau) \sigma(\theta) \rangle &= \lambda^2 \exp[-\chi_\sigma(\theta + \tau) - \\ &- \chi_\sigma(\theta)] \int_0^{\theta} \exp[\chi_\sigma(\xi)] d\xi \int_{-\xi}^{\theta+\tau-\xi} \langle f(\xi + \zeta) f(\xi) \rangle \exp[\chi_\sigma(\xi + \zeta)] d\zeta, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\lambda f(\theta) = \lambda f^{(\sigma)}(\theta) + \lambda v(\theta) S_v(\theta)$  — возмущающая тангенциальную составляющую движения точки периодически-нестационарная сила, корреляционная функция которой при  $\theta \gg 1/a_0$  равна

$$\lambda^2 \langle f(\theta + \tau) f(\theta) \rangle = \lambda^2 \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_k(\tau) \exp(ik\omega_0\theta),$$

где

$$F_k(\tau) = \begin{cases} \psi_k^{(\sigma)} \delta(\tau) + \sum_{q=-\infty}^{\infty} F_k^{(q)} \exp[(-a_0 + iq\omega_0)\tau], & \tau \geq 0, \\ \sum_{q=-\infty}^{\infty} F_k^{(q)} \exp\{[a_0 + i(k-q)\omega_0]\tau\}, & \tau < 0; \end{cases}$$

$$F_k^{(q)} = \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} [c_{k-n} \varphi_m d_{q+n-k}^{(v)} h_{k-m-q}^{(v)} + c_m c_{k+m-n} \Psi_n^{(q-m)}],$$

$$h_n^{(v)} = \frac{1}{\theta_0} \int_0^{\theta_0} \exp[\chi_v(\xi) - in\omega_0\xi] d\xi.$$

Выражение (8) при  $\theta \gg 1/a_0$  преобразуется к виду

$$\langle \sigma(\theta + \tau) \sigma(\theta) \rangle = A(\theta, \tau) \theta + A'(\theta, \tau),$$

где  $A(\theta, \tau)$ ,  $A'(\theta, \tau)$  — периодические функции  $\theta$ .

Дисперсия тангенциальных уходов нарастает с  $\theta$  по закону

$$\langle \sigma^2(\theta) \rangle \sim A(\theta, 0) \theta, \quad A(\theta, 0) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k \exp(ik\omega_0\theta), \quad (9)$$

при этом

$$A_k = H \sum_{n=-\infty}^{\infty} d_n^{(\sigma)} d_{k-n}^{(\sigma)},$$

$$H = \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} h_n^{(\sigma)} h_{-m-n}^{(\sigma)} \left\{ \psi_m^{(\sigma)} + \sum_{q=-\infty}^{\infty} F_m^{(q)} \left[ \frac{1}{a_0 + i(m-q+n)\omega_0} + \frac{1}{a_0 - i(q+n)\omega_0} \right] \right\},$$

$$d_n^{(\sigma)} = \frac{1}{\theta_0} \int_0^{\theta_0} \exp[-\chi_\sigma(\xi) - in\omega_0\xi] d\xi, \quad h_n^{(\sigma)} = \frac{1}{\theta_0} \int_0^{\theta_0} \exp[\chi_\sigma(\xi) - in\omega_0\xi] d\xi.$$

Закон этот верен лишь при  $0 \leq \theta \leq \Theta^*$ . Проследим нарастание  $\langle \sigma^2(\theta) \rangle$  последовательно на интервалах  $0 \leq \theta \leq 2\Theta$ ,  $0 \leq \theta \leq 3\Theta$ , ...,  $0 \leq \theta \leq N\Theta$ . Если, вычисляя  $\langle \sigma^2(\theta) \rangle$  на интервале  $0 \leq \theta \leq \Theta$ , мы получили  $\langle \sigma^2(\Theta) \rangle = C$ , то для интервала  $\Theta \leq \theta \leq 2\Theta$  нужно взять начальное условие  $\sigma(\Theta) = \delta$ ,  $\langle \delta \rangle = 0$ ,  $\langle \delta^2 \rangle = C$ . Чтобы это условие приняло вид  $\sigma(\Theta) = 0$ , сместим на расстояние  $\delta$  точку отсчета тангенциальной координаты. Произвольная функция точки цикла  $F(\theta) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_k \exp(ik\omega_0\theta)$  при смещении на  $\delta$  точки отсчета  $\theta$  преобразуется по закону  $F(\theta') = F(\theta - \delta) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_k(\delta) \exp(ik\omega_0\theta)$ ,  $F_k(\delta) = F_k \exp(-ik\omega_0\delta)$ . Учитывая это, получим для условной дисперсии тангенциальных уходов на интервале  $\Theta \leq \theta \leq 2\Theta$

$$\langle \sigma_\delta^2(\theta) \rangle \sim \theta \sum_{k=-\infty}^{\infty} A_k(\delta) \exp(ik\omega_0\theta).$$

Дисперсия  $\langle \sigma^2(\theta) \rangle$  получается отсюда усреднением по  $\delta$ . Аналогичные вычисления проводятся на интервалах  $0 \leq \theta \leq 3\Theta$ , ...,  $0 \leq \theta \leq N\Theta$ . При больших  $N$  точку отсчета можно считать равномерно распределенной по циклу, так что  $\langle A_k(\delta) \rangle = 0$  при  $k \neq 0$ .

Таким образом, дисперсия тангенциальных уходов при достаточно больших значениях  $\theta$  нарастает по закону  $\langle \sigma^2(\theta) \rangle \sim A_0\theta$ . Диффузионный характер нарастания дисперсии сохранится и при возвращении к аргументу  $t$ . Введя обозначения  $\frac{d\theta}{dt} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} U_k \exp(ik\omega'_0 t)$ ,  $\omega'_0 = \frac{2\pi}{t(\theta_0)}$ , получим  $\langle \sigma^2(t) \rangle \sim 2Dt$ ,  $2D = \lambda^2 A_0 U_0$ .

Решение системы (1)  $x = x(t)$ ,  $y = y(t)$  с ростом становится стационарным случайным процессом. Если не учитывать влияния малых уходов фазовой точки от цикла  $\lambda v$  на форму колебаний системы (1), это решение имеет вид:

$$x = x_0(t + \gamma_t), \quad y = y_0(t + \gamma_t), \quad \langle \gamma_t^2 \rangle \sim 2Dt. \tag{10}$$

Спектральная интенсивность таких колебаний отличается от линейчатого спектра периодического движения  $x = x_0(t)$ ,  $y = y_0(t)$  размытием линий спектра. Коэффициент диффузии фазы  $n$ -й гармоники, равный  $(n\omega'_0)^2 D$ , дает оценку ширины соответствующей спектральной линии колебания (10).

Автор выражает благодарность проф. С. М. Рытову, предложившему тему данной работы и сделавшему ряд существенных замечаний в процессе ее выполнения.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
24 XI 1958

\* Выбор величины  $\Theta$  определяется двумя неравенствами, используемыми при вычислениях:  $\langle \sigma^2(\Theta) \rangle \ll (\theta_0/k_0)^2$  и  $\Theta \gg 1/a_0$ . Условием совместности этих неравенств при заданных характеристиках динамической системы с  $a_0 > 0$  является достаточная малость возмущающих сил.



Е. С. ФРАДКИН

# ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ И ОПЕРАТОРНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

(Представлено академиком И. Е. Таммом 20 IX 1958)

Матрица плотности канонического ансамбля имеет вид

$$\rho = \exp[-\beta(H + \mu N)], \quad (1)$$

где  $\beta = \frac{1}{kT}$ ;  $H$  — полный гамильтониан системы  $H = H_0 + H_1$ , состоящий из гамильтониана свободных полей  $H_0$  и взаимодействия  $H_1$ ;  $\mu$  — химический потенциал;  $N$  — оператор полного числа сохраняющихся частиц (например, электронов минус позитронов).

Обычными методами теории поля <sup>(1, 2)</sup> получим

$$\rho = \exp[-\beta(H_0 + \mu N)] T \exp\left[-\int_0^\beta dx_4 \int d^3x H_1(x, x_4)\right], \quad (2)$$

где  $T$  означает упорядоченное расположение операторов справа налево по порядку возрастания  $x_4$ , причем любой оператор  $f(x, x_4)$  определяется соотношением

$$f(x, x_4) = \exp[(H_0 + \mu H)x_4] f(x) \exp[-(H_0 + \mu N)x_4]. \quad (3)$$

По аналогии с квантовой теорией поля <sup>(3)</sup>, обобщим гамильтониан системы, включив добавочное взаимодействие с внешними источниками бозе-и ферми-полей. Не нарушая общности, дальнейшее рассмотрение проведем в случае взаимодействия одного ферми-поля  $\psi$  массы  $m$  со скалярным бозе-полем с нулевой массой.

Гамильтониан взаимодействия в этом случае есть

$$H_1(x, x_4) = -\int \{\bar{\eta}(x, x_4)\psi(x, x_4) + \bar{\psi}(x, x_4)\eta(x, x_4) + \\ + [J(x, x_4) + g\bar{\psi}(x, x_4)\psi(x, x_4)]\varphi(x, x_4)\} d^3x; \quad (4)$$

$J$  — источник бозе-поля;  $\eta$  — источник ферми-поля;  $\eta$  и  $\bar{\eta}$  — антикоммутируют друг с другом и с  $\psi$  и  $\bar{\psi}$ .

Из (2) — (4) следует, что 1) для  $x_4$  вне интервала от 0 до  $\beta$  все функциональные производные равны нулю; 2) для  $x_4$  в интервале от 0 до  $\beta$  имеем соотношения:

$$\frac{\delta \rho}{\delta J(x, x_4)} = T\{\varphi(x, x_4)\rho\} = \rho \hat{\varphi}(x, x_4), \\ \frac{\delta \rho}{\delta \eta(x, x_4)} = \rho \hat{\psi}(x, x_4), \quad \frac{\delta \rho}{\delta \bar{\eta}(x, x_4)} = \rho \hat{\bar{\psi}}(x, x_4) \quad (5)$$

и т. д., где любой оператор  $\hat{f}(\mathbf{x}, x_4)$  связан с оператором  $f(\mathbf{x})$  соотношением

$$\hat{f}(\mathbf{x}, x_4) = \rho^{-1}(x_4) f(\mathbf{x}) \rho(x_4). \quad (6)$$

Вариации по  $\eta$  и  $\bar{\eta}$  следует понимать в смысле вариации справа и слева соответственно.

Из (6) получим следующие уравнения для  $\hat{\psi}$ ,  $\hat{\bar{\psi}}$  (в дальнейшем знак над  $\psi$  и  $\bar{\psi}$  всюду опустим):

$$(i\hat{p} + m - g\varphi)\psi(\mathbf{x}, x_4) = \eta(\mathbf{x}, x_4), \quad \bar{\psi}(\mathbf{x}, x_4)(-i\hat{p} + m - g\varphi) = \bar{\eta}(\mathbf{x}, x_4), \\ -\hat{k}^2\psi(\mathbf{x}, x_4) = J(\mathbf{x}, x_4) + g \text{Sp} \bar{\psi}(\mathbf{x}, x_4)\psi(\mathbf{x}, x_4), \quad (7)$$

где  $\hat{p} = -i\left[\gamma_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \gamma_4 \left(\frac{\partial}{\partial x_4} - \mu\right)\right] = -i\gamma_\nu \partial_\nu$ ;  $\hat{k}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_4^2}$ ;  $k=1, 2, 3$ ;  $\nu=1, 2, 3, 4$ ;  $\partial_4 = \frac{\partial}{\partial x_4} - \mu$ .

Таким образом, уравнения (7) отличаются от гейзенберговских уравнений теории поля тем, что: 1) вместо времени входит  $-ix_4$ , тем самым 4-мерное пространство становится евклидовым; 2) наличием химического потенциала.

С помощью (5) и (7) получим следующие функциональные уравнения для  $\rho$ , когда  $x_4$  меняется в пределах от 0 до  $\beta$  (здесь и в дальнейшем  $x$  — 4-мерное евклидово пространство, ограниченное по  $x_4$  в пределах от 0 до  $\beta$ ):

$$(i\hat{p} + m - g \frac{\delta}{\delta J}) \frac{\delta \rho}{\delta \eta(x)} = \eta(x) \rho, \quad \frac{\delta \rho}{\delta \bar{\eta}(x)} (-i\hat{p} + m - g \frac{\delta}{\delta J}) = + \bar{\eta}(x) \rho, \\ -\hat{k}^2 \frac{\delta \rho}{\delta J} = J(x) \rho + g \text{Sp} \frac{\delta^2 \rho}{\delta \eta(x) \delta \bar{\eta}(x)}. \quad (8)$$

Легко видеть, что для статистической суммы  $z = \text{Tr} \rho = \sum_n \Phi_n^* \rho \Phi_n$  (собственные функции полного гамильтониана, однако вследствие инвариантности  $\text{Tr}$  относительно выбора полной системы ортогональных функций можно вместо  $\Phi_n$  взять  $\Phi_n^{(0)}$  — собственные функции свободного гамильтониана  $H_0$ ) получим систему уровней, совпадающую по виду с системой (8), и потому мы ее не будем выписывать.

Найдем операторное решение для  $z$ ; следуя (4), будем искать  $z$  в виде

$$z = Az(0), \quad (9)$$

где  $z(0)$  — значение  $z$  при  $g=0$ . Нетрудно показать, что

$$z(0) = z_0 \exp \left\{ \int [J(x) \frac{D(x-y)}{2} J(y) + \bar{\eta}(x) S(x-y) \eta(y)] d^4x d^4y \right\}; \quad (10)$$

$$z_0 = \prod_{r, k} \{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_r)]\} \{1 + \exp[-\beta(\mu + \varepsilon_r)]\} \{1 - \exp[-\beta\omega_k]\}; \quad (11)$$

$$S(x-x') = \frac{1}{z(0)} \frac{\delta^2 z}{\delta \bar{\eta}(x) \delta \eta(x')} \Big|_{\eta=J=0} = \text{Tr} \{ \exp[-\beta(H_0 - \mu N)] \psi(x) \bar{\psi}(x') \} \frac{1}{z(0)} = \\ = \frac{(i\hat{p} - m)}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3p}{2\varepsilon_p} \{ (N_p^+ - 1) \exp[ip(x-x') - (\varepsilon_p - \mu)(x_4 - x'_4)] + \\ + N_p^- \exp[-ip(x-x') + (\varepsilon_p + \mu)(x_4 - x'_4)] \}, \quad \text{когда } x_4 > x'_4; \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
S(x-x') &= \frac{1}{z(0)} \frac{\delta^2 z}{\delta \bar{\eta}(x) \delta \eta(x')} \Big|_{\eta=J=0} = -\text{Tr} \{ \exp[-\beta(H_0 - \mu N)] \times \\
&\times \bar{\psi}(x') \psi(x) \} \frac{1}{z(0)} = \frac{(i\hat{p} - m)}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 p}{2\varepsilon_p} \{ N_p^+ \exp[-i\mathbf{p}(x-x') - (\varepsilon_p - \mu)(x_4 - x'_4)] + \\
&+ (N_p^- - 1) \exp[i\mathbf{p}(x-x') + (\varepsilon_p + \mu)(x_4 - x'_4)] \}, \quad \text{когда } x_4 < x'_4; \\
D(x-x') &= \frac{1}{z(0)} \frac{\delta^2 z}{\delta J(x) \delta J(x')} \Big|_{\eta=J=0} = \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k}{2\omega_k} \{ (f_k + 1) \exp[i\mathbf{k}(x-x') - \omega_k |x_4 - x'_4|] + \\
&+ f_k \exp[-i\mathbf{k}(x-x') + \omega_k |x_4 - x'_4|] \}; \\
N_p^\pm &= \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_p \mp \mu)] + 1}; \quad f_k = \frac{1}{\exp[\beta\omega_k] - 1}; \quad \varepsilon_p = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2}, \quad \omega_k = |\mathbf{k}|;
\end{aligned}
\tag{13}$$

$N^+$  — среднее число электронов;  $N^-$  — среднее число позитронов.

Оператор  $A$  найден методом работы <sup>(4)</sup>:

$$A = \exp \left[ g \int d^4 x \frac{\delta}{\delta \eta(x)} \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}(x)} \frac{\delta}{\delta J(x)} \right]. \tag{14a}$$

В полученном для  $z$  выражении можно избавиться от функционального дифференцирования по одному из полей.

1) Исключив мезонные производные, получим

$$\begin{aligned}
z &= z_0 \exp \left[ \int \left\{ J(x) + \frac{\delta}{\delta \eta(x)} \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}(x)} \right\} \frac{D(x-y)}{2} \left( J(y) + g \frac{\delta}{\delta \eta(y)} \frac{\delta}{\delta \bar{\eta}(y)} \right) d^4 x d^4 y \right] \times \\
&\times \exp \left[ \int \bar{\eta}(x) S(x-y) \eta(y) d^4 x d^4 y \right].
\end{aligned}
\tag{14}$$

2) Исключив дифференцирование по  $\eta$ , получим

$$\begin{aligned}
z &= z_0 \exp \left[ \int \left\{ \bar{\eta}(x) G\left(x, y, g \frac{\delta}{\delta J}\right) \bar{\eta}(y) d^4 y - \int_0^g dg G\left(x_1, x, g \frac{\delta}{\delta J}\right) \frac{\delta}{\delta J} \right\} d^4 x \right] \times \\
&\times \exp \left[ \int J(x) \frac{D(x-y)}{2} J(y) d^4 x d^4 y \right],
\end{aligned}
\tag{15}$$

где  $G\left(x, y, g \frac{\delta}{\delta J}\right)$  определяется из уравнения для функции Грина электрона во внешнем поле  $a(x)$  с последующей формальной заменой  $a(x)$  на  $\frac{\delta}{\delta J(x)}$ ,

$$(i\hat{p} + m - ga(x)) G(xya) = \delta(x-y). \tag{16}$$

Нетрудно получить для  $z$  решение в виде бесконечномерного интеграла методом работы <sup>(4)</sup>.

Среднее значение любого  $T$ -упорядоченного оператора  $f(\psi, \bar{\psi}, \varphi)$  вычисляется по следующему правилу:

$$\frac{\text{Tr}(f\rho)}{\text{Tr}\rho} = \frac{1}{z} f\left(\frac{\delta}{\delta \bar{\eta}}; \frac{\delta}{\delta \eta}; \frac{\delta}{\delta J}\right) z. \tag{17}$$

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
28 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. J. Dyson, Phys. Rev., 75, 486 (1949). <sup>2</sup> T. Matsubaro, Progr. Theor. Phys., 14, 351 (1955). <sup>3</sup> J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci., 37, 452 (1951).  
<sup>4</sup> Е. С. Фрадкин, ДАН, 100, 897 (1955); 98, 47 (1954).



М. А. КАЛЛИСТРАТОВА

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЕЯНИЯ ЗВУКА В ТУРБУЛЕНТНОЙ АТМОСФЕРЕ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 27 XI 1958)

При распространении звуковых волн и радиоволн в турбулентной атмосфере происходит их рассеяние. Косвенным свидетельством рассеяния волн является наблюдение в области тени таких уровней сигналов, которые во много раз превышают уровни, определяемые дифракцией. По вопросу о рас-

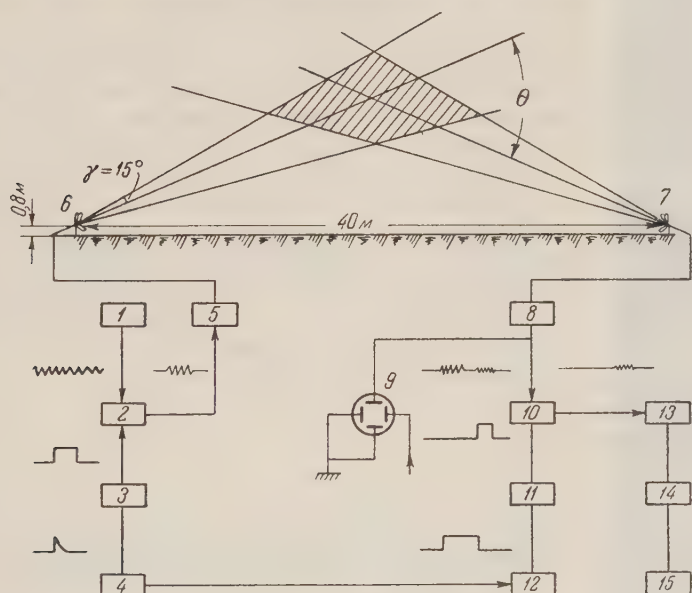


Рис. 1. Схема опыта и блок-схема установки. 1 — звуковой генератор,  $f = 11$  кгц; 2 — модулятор; 3 — кипп-реле длительности импульса; 4 — генератор пусковых импульсов; 5 — усилитель 300-ваттный; 6 — излучатель; 7 — микрофон; 8 — приемный усилитель,  $k = 2\,000\,000$ ,  $f = 6 \div 16$  кгц; 9 — катодный осциллограф с фотоприставкой; 10 — модулятор; 11 — кипп-реле строба; 12 — кипп-реле задержки строба; 13 — полосовой усилитель,  $2\Delta f = 800$  гц; 14 — детектор; 15 — осредняющий вольтметр

пространении ультракоротких волн за горизонт имеется обширная литература (см., например, <sup>(1)</sup>). Для звука подобное явление исследовалось Придмор-Брауном и Ингардом <sup>(2)</sup>. Причиной рассеяния звуковых волн, очевидно, являются микронеоднородности поля ветра и температуры; пульсации температуры и влажности ответственны за рассеяние радиоволн в тропосфере. Теория рассеяния звуковых волн на турбулентности была впервые предложена А. М. Обуховым <sup>(3)</sup> и развита далее Д. И. Блохинцевым <sup>(4)</sup> и В. И. Татарским <sup>(5)</sup>. Конкретные формулы для поперечного сече-

ния рассеяния радиоволн были получены Сильверманом <sup>(6)</sup> на основе современных представлений о микроструктуре температурного поля («закон  $2/3$ » Колмогорова — Обухова).

В целях проверки теории рассеяния волн на турбулентности в реальной атмосфере представляет интерес непосредственное экспериментальное исследование рассеяния звука в приземном слое атмосферы, где характеристики турбулентности можно оценить на основании метеорологических измерений (распределение ветра и температуры по высоте).

Опыты по изучению рассеяния звука проводились в сентябре 1958 г. на Цимлянской станции Института физики атмосферы АН СССР. На рис. 1 приведена схема эксперимента и блок-схема установки. В качестве излучателя использовался мощный плоский конденсаторный преобразователь (размером  $0,8 \times 0,9$  м) с узкой диаграммой направленности: на рабочей частоте  $f = 11$  кгц раствор диаграммы направленности  $\gamma = 1,5^\circ$  по половинной мощности. Такой же преобразователь служил микрофоном. Излучатель и микрофон располагались на расстоянии  $2R = 40$  м друг от друга, причем угол пересечения осей диаграмм направленности  $\theta$  менялся в пределах от  $25$  до  $50^\circ$ . При этом в микрофон попадало излучение, рассеянное в объеме  $V$ , ограниченном пересечением диаграмм направленности. Чтобы отделить рассеянный сигнал от прямого сигнала, приходившего за счет боковых лепестков диаграммы направленности, на излучатель подавались короткие импульсы (в импульсе содержалось 20 периодов частоты заполнения), а измерительный усилитель, на выходе которого стоял интегрирующий вольтметр, отпирался строб-сигналом лишь на время прихода рассеянного импульса.

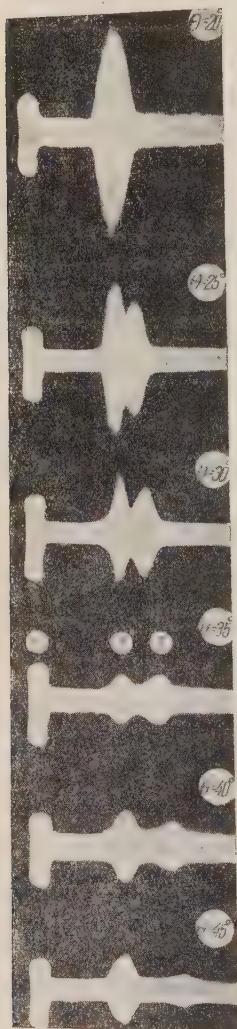


Рис. 2. Рассеянный импульс на экране осциллографа. 1 — электронный импульс, дающий начало отсчета времени; 2 — прямой импульс, прошедший за счет боковых лепестков диаграммы направленности излучателя и микрофона; 3 — рассеянный импульс. Внизу — масштаб времени: одно деление 10 мсек.

Прямой и рассеянный сигналы наблюдались визуально на катодном осциллографе. На рис. 2 представлена серия фотографий экрана осциллографа (время экспозиции 2 сек.). С увеличением угла рассеяния увеличивается время запаздывания рассеянного импульса по отношению к прямому и уменьшается его амплитуда.

С интегрирующего вольтметра (время осреднения  $\tau = 100$  сек.) снимались показания, пропорциональные средней амплитуде рассеянного сигнала  $\bar{U}_p$ , а затем излучатель и микрофон направлялись друг на друга ( $\theta = 0$ ) и снимались показания, пропорциональные средней амплитуде прямого сигнала  $\bar{U}_0$ . Изучалась зависимость отношения  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  от угла рассеяния  $\theta$  и от интенсивности пульсаций коэффициента преломления  $n$  для звуковых волн. Было получено около 60 индикатрис рассеяния в различное время суток.

Общую формулу для интенсивности излучения  $\overline{U_p^2}$ , рассеянного объемом  $V$  при произвольном виде спектральной плотности коэффициента преломления \*  $\Phi_n(\mathbf{K})$  можно записать в виде

$$\overline{U_p^2} = \frac{ck^4 V \overline{U_0^2}}{4R^2} \Phi_n(\mathbf{K}), \quad (1)$$

где  $\overline{U_0^2}$  — интенсивность излучения в свободном пространстве;  $c$  — скорость распространения волны;  $k$  — волновое число;  $\mathbf{K}$  — разность волновых векторов падающей и рассеянной волн;  $|\mathbf{K}| = 2k \sin^{1/2} \theta$ ;  $\theta$  — угол рассеяния;  $R$  — расстояние от центра рассеивающего объема до точки наблюдения.

В предположении «закона  $2/3$ » мы получаем из (1) и для радиоволн (6), и для звуковых волн:

$$\frac{\overline{U_p^2}}{\overline{U_0^2}} = \frac{\text{const} \cdot V}{R^2 \lambda^{1/3}} \left( \sin \frac{\theta}{2} \right)^{-1/3} C_n^2, \quad (2)$$

где  $\lambda$  — длина волны;  $C_n$  — структурная характеристика, входящая в «закон  $2/3$ » для коэффициента преломления:

$$[n(r) - n(r + \rho)]^2 = C_n^2 \rho^{2/3}.$$

Для звуковых волн  $C_n$  можно выразить через структурные характеристики пульсаций скорости ветра  $C_v$  и температуры  $C_T$ . В приземном слое атмосферы с логарифмическим профилем средней скорости ветра  $\bar{v}$  и температуры  $\bar{T}$ , т. е. при

$$\bar{v} = \frac{1}{\kappa} v_* \ln \frac{z}{z_0}, \quad \bar{T} = T_* \ln \frac{z}{z_0}$$

(где  $z_0$  — динамическая шероховатость;  $\kappa$  — постоянная Кармана;  $v_*$  и  $T_*$  не зависят от высоты  $z$ ),  $C_v$  и  $C_T$  можно вычислить по вертикальным профилям  $\bar{v}$  и  $\bar{T}$  (7, 8). При этом

$$C_n^2 = \frac{1}{\kappa^2 z^{2/3}} \left[ \frac{v_*^2}{c^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} + 0,06 \frac{T_*^2}{T^2} \right]. \quad (3)$$

Рассеивающий объем для случая  $\gamma \ll \theta$  (см. рис. 1) приближенно равен

$$V = \frac{R^3 \gamma^3}{\sin \theta}, \quad (4)$$

где  $\gamma$  — растров диаграммы направленности. При подстановке (3) и (4) формула (2) принимает вид

$$\frac{\overline{U_p^2}}{\overline{U_0^2}} = \frac{R \gamma^3}{\lambda^{1/3} \cos^{1/2}(\theta/2)} \left( \sin \frac{\theta}{2} \right)^{-1/3} M^2, \quad (5)$$

где

$$M = \sqrt{\frac{v_*^2}{c^2} \cos^2 \frac{\theta}{2} + 0,06 \frac{T_*^2}{T^2}}.$$

Экспериментальные данные показывают, что порядок величины интенсивности рассеянного сигнала для углов рассеяния  $25$  и  $30^\circ$  хорошо согласуется с вычисленным по формуле (5). Так например, при  $v_* = 0,40$  м/сек и  $T_* = 0,16^\circ$   $\overline{U_p} = 1,5 \cdot 10^{-3} \overline{U_0}$  для  $\theta = 25^\circ$  и  $\overline{U_p} = 1 \cdot 10^{-3} \overline{U_0}$  для  $\theta = 30^\circ$ .

\*  $\Phi_n(\mathbf{K}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iint_{-\infty}^{\infty} \cos \mathbf{K} \mathbf{r} B_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , где  $B_n(\mathbf{r})$  — корреляционная функция коэффициента преломления.



На рис. 3 приведен экспериментальный график зависимости  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  от  $M$  для  $\theta = 25^\circ$ . Коэффициент корреляции между  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  и  $M$  равен 0,75, коэффициент регрессии  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  на  $M$  равен 1,6. Коэффициент пропорциональности между  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  и  $M$ , вычисленный по формуле (5) для  $\theta = 25^\circ$  равен 3,8, что при невысокой точности определения величины рассеиваемого объема надо считать удовлетворительным совпадением с полученным коэффициентом регрессии. Таким образом, теория, основанная на гипотезе локально однородной турбулентности, правильно описывает наблю-

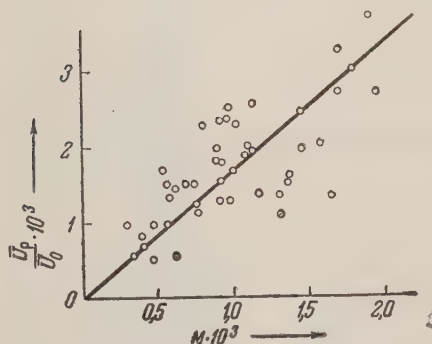


Рис. 3. Зависимость рассеяния от интенсивности турбулентных пульсаций.  $\theta = 25^\circ$

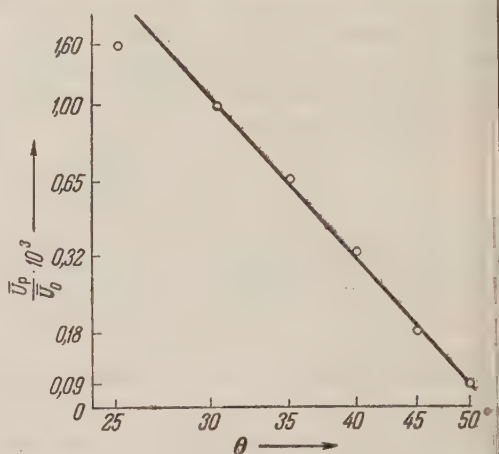


Рис. 4. Индикатриса рассеяния в логарифмическом масштабе

даемую зависимость интенсивности рассеяния от величины пульсаций.

За время снятия индикатрисы рассеяния (40 мин.) интенсивность пульсаций иногда значительно менялась, поэтому для каждого угла рассеяния были построены зависимости  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  от  $M$ , с помощью которых все значения  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  приводились к стандартным метеорологическим условиям. После этого была построена зависимость редуцированных значений  $\bar{U}_p / \bar{U}_0$  от  $\sin(\theta/2)$ . На рис. 4 приведена эта зависимость в логарифмическом масштабе. Обнаружена степенная зависимость  $\bar{U}_p / \bar{U}_0 \sim (\sin(\theta/2))^{-\alpha}$ , где  $\alpha$  близко к 4,6. Этот показатель превышает значение показателя степени в формуле (5), полученной в предположении справедливости «закона  $2/3$ ». Возможно, это объясняется тем, что в области спектра неоднородностей принимавших участие в рассеянии на углы  $25-50^\circ$  ( $l = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} = 7 \div 3,5$  см, где  $l$  — масштаб неоднородностей), вследствие диссипации энергии уже наблюдаются отступления от «закона  $2/3$ ». Таким образом использованный метод (при увеличении углов рассеяния и уменьшения длины волны) открывает возможность исследования структуры турбулентности атмосферы в области масштабов, близких к внутреннему масштабу турбулентности.

Институт физики атмосферы  
Академии наук СССР

Поступило  
24 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. М. Высоковский, Некоторые вопросы дальнего тропосферного распространения УКВ, М., 1958.
- <sup>2</sup> D. C. Pridmore-Brown, U. Ingard, J. Acoust. Soc. Am., 27, № 1, 36 (1955).
- <sup>3</sup> А. М. Обухов, ДАН, 30, 611 (1941).
- <sup>4</sup> Д. И. Блосхинцев, Акустика неоднородной движущейся среды, М., 1946.
- <sup>5</sup> В. И. Татарский, ЖЭТФ, 25, в. 1(2) (1953).
- <sup>6</sup> R. A. Silverman, J. Appl. Phys., 27, № 7, 696 (1956).
- <sup>7</sup> А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 3, 49 (1951).
- <sup>8</sup> В. И. Татарский, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 6, 689 (1956).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. Т. КОЛОМИЕЦ и Т. Н. МАМОНТОВА

**ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ В РАСПЛАВЛЕННОМ  
ХАЛЬКОГЕНИДНОМ СТЕКЛЕ**

*(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 19 XI 1958)*

Попытки исследовать внутренний фотоэффект в широком интервале температур, и в особенности в жидком состоянии, при переходе через температуру плавления, осуществлялись сравнительно давно. Однако наличие внутреннего фотоэффекта в расплаве установлено не было.

В работе <sup>(1)</sup> объектами исследования служили расплавленные сера, селен и рубиновое стекло. Отсутствие фотоэффекта в расплаве в этой работе объяснено малым временем жизни носителей тока, обусловленным большим сродством атомов серы и селена к электронам.

В более поздней работе <sup>(2)</sup> пытались определить внутренний фотоэффект в стекловидной буре (диборат натрия). В работе говорится, что при широкой вариации всех условий опыта (продолжительность и интенсивность облучения, приложенное напряжение и температура) эффекта изменения проводимости под действием света наблюдать не удалось. Автор считает полученный результат естественным и ссылается на работу <sup>(3)</sup>, где невозможность наблюдения фотоэффекта в аморфных телах и жидкостях, в частности в Se и As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, объясняется малым временем жизни носителей, малой длиной свободного пробега электрона и очень малой подвижностью носителей тока. Относительно большая проводимость стеклообразных полупроводников и выраженный внутренний фотоэффект делают эти материалы привлекательным объектом для исследований, подобных описанным выше.

Помимо существования внутреннего фотоэлектрического эффекта в расплавленном состоянии, нас интересовала возможность убедиться в сохранении структуры ближнего порядка при переходе изучаемых стеклообразных полупроводников из твердого состояния в жидкое через расплав. Неизменность спектрального распределения при переходе в жидкое состояние могла бы свидетельствовать о сохранении ближнего порядка, на что указывали измерения температурной зависимости проводимости <sup>(4)</sup>.

Объектом исследования был избран стеклообразный полупроводник состава 4As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>·As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Проводимость его при комнатной температуре  $3 \cdot 10^{-10}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>, температура размягчения 156°.

Измерения велись в стеклянном сосуде, на внутренней плоской части которого для контактирования с материалом были впаяны два электрода из платиновой жести размером 3×10 мм, с расстоянием между ними 4 мм. С противоположной электродам стороны прибора находилась электрическая печь, нагревающая вещество. Толщина нагреваемого слоя составляла 4 мм. Температура измерялась термопарой, погруженной непосредственно в измеряемый материал. Измерение спектрального распределения проводилось при частоте модулированного на выходе монохроматора света 9 пер/сек.

Первые же опыты показали, что внутренний фотоэффект в исследуемом веществе сохраняется при переходе через температуру размягчения, и абсо-

лютная величина фотопроводимости остается практически неизменной во всем исследованном интервале температур, т. е. от 26 до 184°.

На рис. 1 приведены конечные результаты проведенного исследования. Как видно из рисунка, фотопроводимость при температуре, превышающей

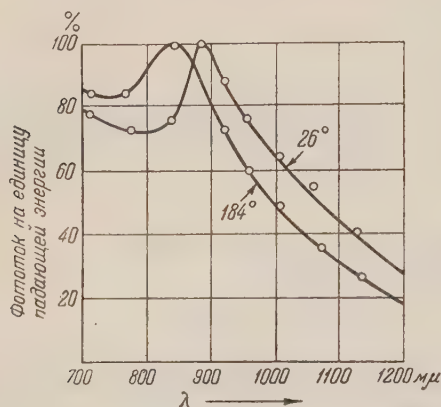


Рис. 1. Спектральное распределение внутреннего фотоэффекта в стекле состава  $4\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$  при 26 и 184°

температуру размягчения на 28–30° не претерпевает существенных изменений. Заметим при этом, что при температуре 184° изучаемый материал представляет собой типичную жидкость. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению «шумов», затрудняющих измерения. Полученный в данном исследовании экспериментальный результат доказывает наличие внутреннего фотоэлектрического эффекта в расплавленных веществах, что свидетельствует о сохранении в жидком состоянии обычных свойств вещества, если не претерпевает существенных изменений характер взаимодействия между образующими его элементами.

Отсутствие изменений в спектральном распределении говорит о сохранении

в данном интервале температур ближнего порядка <sup>(5)</sup>. Наблюдаемый сдвиг характеристик может быть отнесен за счет изменения с температурой оптического поглощения, чему соответствует изменение энергии  $5 \cdot 10^{-4}$  эв/°К. Это значение близко к значениям для типичных кристаллических полупроводников.

Физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
17 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Н. Наследов, Л. М. Неменов, П. В. Шаравский, ЖЭТФ, 2, 2, 97 (1932)
- <sup>2</sup> J. Urbanek, Acta Phys. Austriaca, 5, 1, 69 (1951). <sup>3</sup> B. G u d d e n, Handb. d. Phys. B 13, 140 (1928). <sup>4</sup> Т. Н. Венгель, Б. Т. Коломиец, ЖТФ, 27, 11, 2484 (1957)
- <sup>5</sup> А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, сер. физ., 15, 64, 477 (1951).



Л. Г. БЕРГ, С. Д. ГРОМАКОВ и И. В. ЗОРОАЦКАЯ

# УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАФИИ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 X 1958)

В обычно применяемой методике термографических исследований <sup>(1)</sup> ривая дифференциальной записи фиксирует разность между температурами образца и эталона. В качестве эталона берется вещество, не имеющее температурных превращений в заданном интервале температур. Однако принципиально возможно производить термографические записи одновременно для двух исследуемых веществ, если вместо вещества-эталона зять второе вещество для исследования (в дальнейшем будем называть ещество, помещенное в эталон, образцом 2). Тогда на одной дифферениальной кривой будут записаны термические эффекты одновременно для вух исследуемых образцов. Очевидно также, что термические эффекты, происходящие в образце 2, на ривой дифференциальной записи удут обращенными, а именно — экзотфект будет записан как эндотфект наоборот.

Важно отметить также, что термические эффекты, протекающие в вух образцах, на дифференциальной ривой записываются четко и разельно даже в том случае, если они роходят при близких температурах. то объясняется тем, что термические эффекты в образцах протекают езависимо друг от друга. Одновременная запись для двух образцов двое ускоряет проведение исследований, а также позволяет производи градуировку термопары сразу по двум веществам.

Данный метод имеет и некоторые недостатки. Главный из них состоит том, что нагрев в двух образцах происходит при небольшой температурной азнице, поскольку тепловые свойства образцов являются различными. Как оказали наши исследования, этот недостаток можно полностью устранить, сли отградуировать показания дифференциальной термопары. Частично, о удовлетворительно этот недостаток устраняется тем, что на кривых охлаждения разность значительно меньше, чем на кривых нагревания. Мы также полагаем, что вполне удовлетворительно удастся устранить этот недостаток, если отверстия в металлическом блоке сделать небольшими по сению и работать с малыми количествами веществ.

Методика проверена нами на изученной бинарной системе  $KCl-SrCl_2$  <sup>(2)</sup>. Диаграмма состояния этой системы является относительно сложной (рис. 1) и поэтому вполне удобной для проверки пригодности метода. По методическим соображениям, мы изучили эту систему при всех составах через 10 мол. %. Для записи кривых бралось по два образца в следующей последовательности.

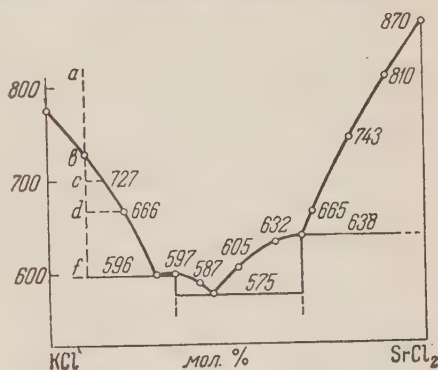


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы  $KCl-SrCl_2$

1-я запись	KCl (вес.%)	SrCl <sub>2</sub>	2-я запись	KCl (вес.%)	SrCl <sub>2</sub>	3-я запись	KCl (вес.%)	SrCl <sub>2</sub>
Образец 2	100	0	Образец 2	90	10	Образец 2	80	20
Образец 1	90	10	Образец 1	80	20	Образец 1	70	30

По весу вещества брались из расчета 1/70 моля от  $KCl$  и  $SrCl_2$ . Для каждой пары составов снимались дважды кривые нагревания и охлаждения, причем наибольшее внимание было обращено на кривые охлаждения. Если кривые охлаждения идентичны, т. е. обладают теми же топологическими элементами, значит процесс охлаждения происходит при условиях, близких к термодинамически равновесным. В этом случае и кривая повторного нагревания по-своему будет отражать те же термические процессы, происходящие в системе. Очевидно также, что кривые нагревания будут различны, так как первая из них

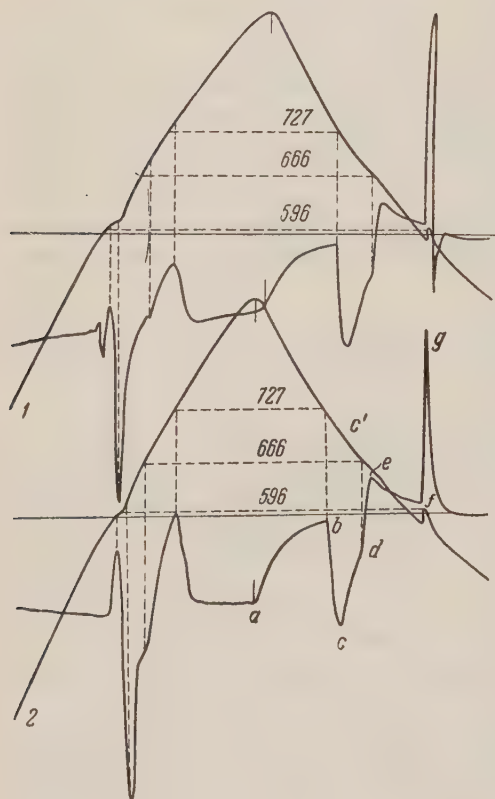


Рис. 2. Термограммы для двух составов. Образец 1: 80 мол. %  $KCl$  + 20 мол. %  $SrCl_2$ ; образец 2: 90 мол. %  $KCl$  + 10 мол. %  $SrCl_2$

связанных к различным по последовательности составам.

Здесь мы не приводим всех полученных данных, а ограничиваемся лишь отдельными примерами.

Рассмотрим термограммы рис. 2. Согласно диаграмме состояния (рис. 1) в образце 2 должны быть термоэффекты при  $596^\circ$  — эвтектический, при  $727^\circ$  — исчезновения последних кристаллов, или, что то же, появления первых кристаллов. В дальнейшем мы будем такой эффект называть «эффектом ликвидуса». В образце 1 также должно быть два термоэффекта: при  $596^\circ$  эвтектический, при  $666^\circ$  — эффект ликвидуса. Значения этих эффектов нанесены на рис. 1. Чтобы установить, в какой мере эти термоэффекты отображены на термограммах, начнем расшифровку по первой кривой охлаждения. Первый эффект при  $727^\circ$  проявляется на кривой дифференциальной записи в виде резкого излома («эндоэффект»). Отсюда однозначно устанавливаем, что это эффект ликвидуса — в образце 2. На рис. 2 прерывистыми прямыми в горизонтальном направлении объединены те же эффекты на кривых нагревания и охлаждения. На основе таких прямых видно, что термоэффекты на первой кривой нагревания происходят при неравновесном состоянии

ными, так как первая из них кривая нагревания первоначально взятой механической смеси — отражает неравновесные процессы в системе. И сопоставления этих двух кривых нагревания можно сделать некоторые выводы о механизме происходящего между веществами химического взаимодействия. На рис. 2 и 3 первая кривая нагревания и охлаждения обозначена цифрой (рис. 2, 3), а повторная 2 (рис. 3). При идентификации образцов, которых происходит термическое превращение, следует учитывать, что термоэффекты образца 1 фиксируются на кривых простой и дифференциальной записи, тогда как образца 2 — только на кривых дифференциальной записи. Принимаем во внимание и то, что на кривых нагревания и охлаждения термоэффекты повторяются в обратной последовательности и являются взаимно обращенными. Существенным моментом при расшифровке термоэффектов и построении на их основе диаграмм состояния является сопоставление кривых, относ-





Далее, дифференциальная кривая (рис. 2) в точке излома *d* и до точки *e* отвечает кристаллизации в образце 1 (при 666°). Затем в точке *e* вновь выравниваются скорости охлаждения в образцах, хотя в данный момент абсолютная температура в образце 1 выше, чем в образце 2, что видно по расположению точки *e* относительно нулевой линии, проведенной на данной термограмме. На участке кривой от *e* до *f* преобладающим является процесс охлаждения в образце 2, поэтому кривая направлена вниз. В точке излома кривой в *f* происходит одновременная кристаллизация эвтектических сплавов. Однако поскольку в образце 1 по составу эвтектической смеси больше, то он и проявляется. Кристаллизация происходит до точки *g*, после чего начинается выравнивание температуры в образцах.

Ограничимся приведением еще одной термограммы, которая характерна тем, что расшифровка процессов не является однозначной. Она представлена на рис. 3 только повторной кривой, так как первая вполне аналогична ей. Согласно диаграмме состояния (рис. 1) здесь должны проявляться следующие термоэффекты. В образце 1 (для кривой охлаждения) экзотермический эффект кристаллизации при 665° и второй — экзотермический эффект образования соединения  $\text{K}_2\text{SrCl}_2$  плавящегося с разложением при 638°. В образце 2 — «эндотермический эффект» кристаллизации эвтектики при 575°. В действительности, как видно, на кривой охлаждения (рис. 3) имеет место значительно большее число характерных топологических элементов. Например, изгиб кривой при 665° является менее типичным по сравнению с изгибом кривой в точке *a* при 656°, тогда как в точке *a* никаких новых фазовых превращений не возникает. Это максимальное значение температуры кристаллизации той же фазы. Если бы не было новых превращений в образце 1, то кривая от *a* пошла бы в направлении на *b*. Однако в образце 1 при 638° происходит образование соединения (экзотермический эффект). Затем в образце 2 при 632° проявляется «эндотермический эффект». По-видимому, в точке кривой при 632° он достигает максимального значения, после чего идет выравнивание температур в образцах, которое продолжалось бы в направлении на *c*. Однако в образце 2 при 575° проявляется «эндотермический эффект». На дифференциальной кривой этот эффект, кроме того, характеризуется изломами в точках *c*, *f*, после чего происходит выравнивание температур. Такое сложное отклонение эффекта при 575° на дифференциальной кривой, по-видимому, можно объяснить неравновесным процессом охлаждения. Это подтверждается и тем, что на дифференциальной кривой нагревания (а она повторная) воспроизводятся не все характерные топологические элементы и, кроме того, большое расхождение в значениях температур эффектов.

Сложный ход дифференциальной кривой (*d*, *e*, *f*) указывает на то, что этот эффект (575°) проявляется в двух образцах. В самом деле, если бы эффект проявлялся только в образце 2, то этот эффект был бы выражен просто «эндотермической», проходящей через точки *d'* и *f*. Поскольку же этот эффект в виде экзотермического проявляется и в образце 1, то в результате их наложения и получается такой сложный ход кривой охлаждения.

Приведенный пример неоднозначной интерпретации данных термограммы не является принципиальным затруднением в применении предложенного нами ускоренного метода термографических исследований. Наиболее простой прием устранения этих неопределенностей состоит в повторном изучении отдельных составов, взятых в комбинации с образцом другого состава, или записью только одного образца.

В ряде случаев, по-видимому, успешно можно производить записи одновременно для трех образцов применением двух дифференциальных термометров. В этом случае составы образцов следует комбинировать так, чтобы в состав промежуточного образца помещалась простая термодинамическая пара.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило  
10 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Изд. АН СССР 1944. <sup>2</sup> Техн. Энциклопед. Справочник, 6, 1931, стр. 171.

Ю. А. ГОРИН, С. Г. СОКОЛОВА и А. К. ПАНТЕЛЕЕВА

**ВЫЯСНЕНИЕ РОЛИ МЕТАНОЛА В КОНТАКТНОМ ПРОЦЕССЕ  
ПОЛУЧЕНИЯ ДИВИНИЛА ИЗ СПИРТА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТАНОЛА,  
МЕЧЕННОГО РАДИОАКТИВНЫМ УГЛЕРОДОМ  $C^{14}$**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 XI 1958)

Метиловый спирт является одним из веществ, обнаруженных в продуктах каталитического превращения в дивинил этилового спирта по способу С. В. Лебедева.

Ранее предполагалось, что метиловый спирт вводится в процесс как примесь к техническому этиловому спирту, полученному путем гидролиза древесины. Однако позднее было показано, что метанол образуется в качестве побочного продукта процесса превращения этилового спирта в дивинил.

Ввиду значительных трудностей, связанных с отделением метанола путем ректификации от непрореагировавшего этилового спирта, содержащегося в продуктах реакции (спирт «регенерат»), часть метанола возвращается в производственную систему и вместе с этиловым спиртом вводится в контактный процесс. Метанол, введенный со спиртом «регенератом», и метанол, образовавшийся в каталитическом процессе превращений этилового спирта, накапливаются в исходной спиртовой смеси до определенной равновесной концентрации, составляющей  $\sim 2,5\%$ .

С. В. Лебедев <sup>(1)</sup> еще в 1933 г. указал на возможность образования формальдегида в условиях каталитического синтеза дивинила из этилового спирта путем взаимодействия СО и Н «в момент возникновения». Дальнейшее восстановление формальдегида может привести к метиловому спирту. С. В. Лебедев тогда же высказал предположение, что соединения с нечетным числом углеродных атомов, обнаруженные в продуктах реакции, возникают вследствие присоединения формальдегида к различным «осколкам», образующимся в качестве промежуточных продуктов реакции.

Возможность участия формальдегида в реакциях, приводящих к наращиванию углеродной цепи на один атом, экспериментально была показана Ю. А. Гориным и К. Н. Чарской <sup>(2)</sup>.

Одним из нас <sup>(3)</sup> в развитие взглядов С. В. Лебедева было высказано предположение, что формальдегид, получившийся в процессе, может конденсироваться с уксусным альдегидом или с кротоновым альдегидом, а также с другими карбонильными соединениями. Такая конденсация должна выводить из сферы реакции уксусный или кротоновый альдегиды, являющиеся промежуточными продуктами в процессе образования дивинила <sup>(4,5)</sup>, и тем самым понижать его выход.

Данная работа была поставлена с целью выяснения роли метанола в контактном процессе получения дивинила из спирта. Применение меченого метанола позволяло проследить за его превращениями и установить, в образовании каких веществ он принимает участие.

Была проведена серия опытов превращения при  $400^\circ$  на промышленном катализаторе С. В. Лебедева спирто-альдегидной смеси, содержащей 4% уксусного альдегида с добавкой 2,5% метилового спирта, меченого радиоактивным углеродом. Опыты проводились в контактной печи, описанной

в (1). Из жидких продуктов реакции был выделен углеродный слой и разогнан над металлическим натрием на колонке эффективностью 20 т. т. в фракции, соответствующие по температурам кипения углеводородам  $C_6$ ,  $C_7$  и  $C_8$ ; часть углеводородов  $C_4$  (растворенных в углеводородном слое) собиралась в ловушке, охлаждавшейся смесью твердой углекислоты и ацетона.

Углеводороды, сконцентрировавшиеся в ловушке, были разогнаны в приборе для низкотемпературной ректификации углеводородных газов (ЦИАТИМ-52). При разгонке была выделена фракция дивинила и остаток, кипевший выше  $15^\circ$ .

Полученные фракции были охарактеризованы по температурам кипения, молекулярному весу, химическому составу, а также содержанию радиоактивного углерода. Молекулярный вес фракций определялся криоскопическим методом, элементарный состав — сжиганием над окисью меди. Раствор углекислого калия (из кали-аппарата), полученный при определении элементарного состава, использовался для приготовления препаратов  $BaCO_3$  (осаждением раствором  $Ba(OH)_2$ ), необходимых для радиометрических измерений. Определение радиоактивности проводилось в насыщенном слое  $BaCO_3$  при помощи торцового счетчика; вносилась поправка на фон.

Таблица 1

Характеристика фракций, выделенных при разгонке углеводородов

Наименование фракции	Т. кип., $^\circ C$	Молекулярный вес		Элементарный состав, %				
		найд.*	выч. для углеводор.	найдено*		вычислено		
				С	Н	для углеводор.	С	Н
$C_4$ (дивинил)	$-4,5$	—		88,9	—	$C_4H_6$	89	11
Остаток после отгонки дивинила ( $C_5$ )	$> +15$	—		86,0	11,9	$C_5H_8$ $C_5H_{10}$	88,3 85,7	11,7 14,3
$C_5$	39—62	69,8	$C_5H_8$ 68	85,3	12,8	$C_5H_8$	88,3	11,7
		70,5	$C_5H_{10}$ 70	84,3	12,4	$C_5H_{10}$	85,7	14,3
$C_6$	62—82	85,1	$C_6H_{10}$ 82	85,4	13,2	$C_6H_{10}$	87,8	12,2
		84,9	$C_6H_{12}$ 84	85,9	13,1	$C_6H_{12}$	85,7	14,3
$C_7$	82—112	95,1	$C_7H_{12}$ 96	84,5	12,0	$C_7H_{12}$	87,5	12,5
			$C_7H_{14}$ 98	86,0	12,1	$C_7H_{14}$	85,7	14,3
$C_8$	112—138	101,8	$C_8H_{14}$ 110	83,4	12,0	$C_8H_{14}$	87,3	12,7
			$C_8H_{16}$ 112	85,3	12,1	$C_8H_{16}$	85,7	14,3

\* Два числа в одной клетке соответствуют двум параллельным определениям.

В табл. 1 приведена характеристика отдельных углеводородных фракций.

Результаты табл. 1 показывают, что выделенные при разгонке фракции соответствуют углеводородам, имеющим в своем составе 4, 5, 6, 7 и 8 атомов углерода. Остаток после отгонки дивинила соответствует фракции  $C_5$ . Природа этих веществ не выяснялась, так как ранее проведенными исследованиями (1, 6) был установлен состав углеводородов от  $C_4$  до  $C_8$ , образующихся в качестве побочных продуктов в процессе контактного синтеза дивинила по С. В. Лебедеву. В частности, при изучении состава углеводородов  $C_5$ , среди них были найдены амилены, пиперилен и изопрен (1, 7).



Меньшая чем 100% сумма углерода и водорода при определении элементного состава отдельных фракций углеводородов может быть объяснена наличием кислородсодержащих соединений (главным образом простых эфиров), которые не могли быть удалены при обработке углеводородов металлическим натрием.

Данные радиометрических определений представлены на рис. 1. Они свидетельствуют о том, что наибольшей активностью обладает фракция углеводородов  $C_5$ , а также остаток после отгонки дивинила, соответствующий углеводородам  $C_5$ , и фракции  $C_7$ , т. е. фракции углеводородов с нечетным числом углеродных атомов. Фракция  $C_4$  (дивинил) не содержит радиоактивного углерода, активность фракции  $C_6$  в четыре с лишним раза ниже активности фракции  $C_5$ , активность фракции  $C_8$  значительно ниже активности фракции  $C_7$ .

Наличие некоторой радиоактивности во фракциях углеводородов с четным числом углеродных атомов может быть объяснено недостаточно высокой эффективностью разгонки, вследствие чего во фракцию  $C_6$  могли частично попасть как углеводороды  $C_5$ , так и углеводороды  $C_7$ , во фракцию  $C_8$  также могла попасть хвостовая часть фракции  $C_7$ . Кроме того, не исключена возможность, что углеводороды  $C_6$  могли частично образоваться при реакции  $C_7^+ \rightarrow C_6^+ + C$  (в процессе контактирования может протекать частичный крекинг); образующиеся при этом углеводороды  $C_6$  будут обладать радиоактивностью. То же самое можно сказать и о фракции  $C_8$ . Однако эти побочные процессы, если они и осуществляются в действительности, по-видимому, не имеют большого значения и не могут изменить того факта, что фракции углеводородов нечетного ряда по своей радиоактивности значительно выше фракции углеводородов четного ряда.

Полученные результаты дают возможность высказать некоторые соображения о механизме образования нечетных форм в процессе контактного синтеза дивинила по способу С. В. Лебедева.

Очевидно, что метиловый спирт принимает участие в процессе образования углеводородов нечетного ряда. Наиболее вероятным объяснением являются высказанные С. В. Лебедевым (<sup>1</sup>) предположения о возможности участия в этом процессе муравьиного альдегида. При введении в процесс готовой молекулы метанола, муравьиный альдегид образуется путем отщепления водорода под влиянием дегидрирующего компонента катализатора. Кроме того, муравьиный альдегид может образоваться путем перераспределения водорода между частицами метилового спирта и уксусного альдегида (<sup>4,5</sup>) т. п. Как уже указывалось выше, муравьиный альдегид образуется также в качестве побочного продукта и в самом процессе. Образующийся муравьиный альдегид принимает участие в реакциях конденсации, связывая различные частицы, получающиеся при каталитическом синтезе дивинила из спирта. Например:

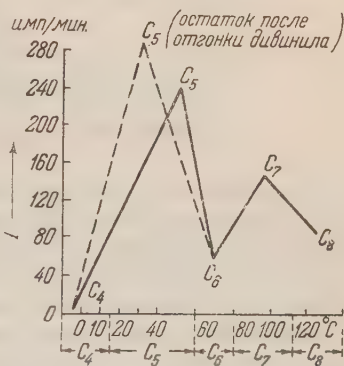
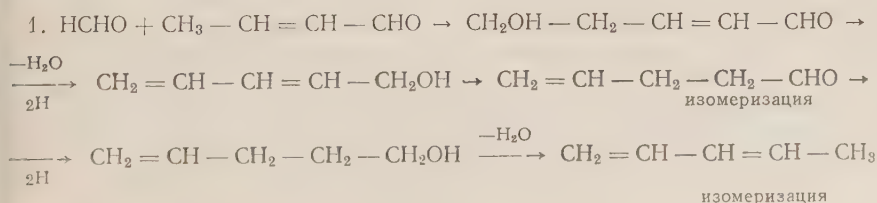
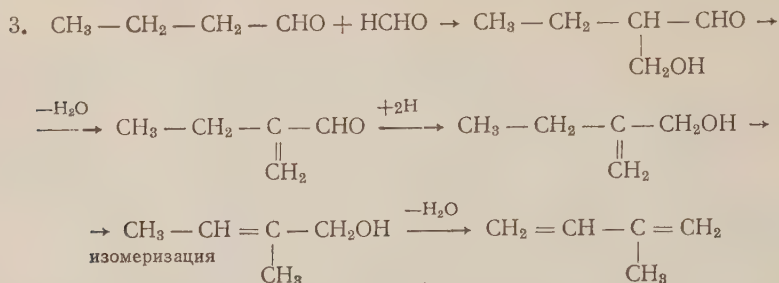
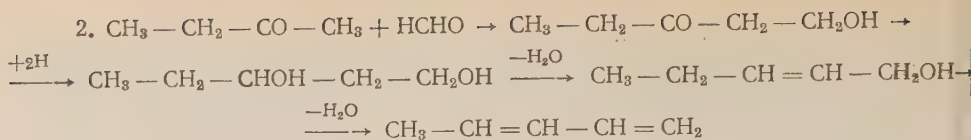


Рис. 1. Изменение относительной радиоактивности углеводородов в зависимости от температуры кипения (или числа атомов углерода в молекуле)



Образование углеводородов  $\text{C}_7$  может быть представлено как результат конденсации муравьиного альдегида с альдегидами  $\text{C}_6$ , являющимися побочными продуктами процесса С. В. Лебедева.

Эти гипотетические схемы дают возможность составить представление о том, как осуществляется конденсация с участием муравьиного альдегида и связывание таким образом различных частиц в контактном процессе С. В. Лебедева с образованием молекул нечетного ряда.

Из схемы 1 видно, что формальдегид связывает кротоновый альдегид и тем самым уменьшает выход дивинила, поэтому извлечение из исходной спиртовой смеси метилового спирта может улучшить условия реакции и способствовать повышению выхода дивинила.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступило  
28 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Лебедев, ЖОХ, 3, 698 (1933). <sup>2</sup> Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, ЖОХ, 18, 1347 (1948). <sup>3</sup> Ю. А. Горин, Бюлл. по обмену опытом в промышл. синтетич. каучука и синтетич. спирта, № 3, 3 (1956). <sup>4</sup> Ю. А. Горин, ЖОХ, 16, 283, 104 (1946). <sup>5</sup> Ю. А. Горин, Тр. Всесоюз. научно-иссл. инст. синтетич. каучука, в. 5 (1948). <sup>6</sup> Ю. А. Горин, там же, в. 3, 17 (1951). <sup>7</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 1, 640 (1948).

Я. Б. ГОРОХОВАТСКИЙ, М. Я. РУБАНИК и К. М. ХОЛЯВЕНКО

# ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ НА СКОРОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 25 XI 1958)

Исследованию кинетики каталитического окисления этилена на серебряном контакте посвящено значительное число работ, но вопрос о влиянии образующихся при катализе веществ на скорость реакции до сих пор исследован совершенно недостаточно. Лишь в работе Муррея отмечается, что присутствие паров воды несколько увеличивает избирательность по окислению этилена, но заметно уменьшает общую степень окисления <sup>(1)</sup>.

Целью настоящей работы было более детальное изучение вопроса о влиянии образующихся при каталитическом окислении этилена продуктов (окси этилена, углекислого газа и паров воды) на скорость процесса. Исследование проводилось проточно-циркуляционным методом <sup>(2)</sup>.

Для выяснения вопроса о том, имеет ли место влияние какого-либо из продуктов реакции на ее скорость, мы измеряли скорости процесса при постоянных концентрациях в цикле исходных веществ и различных концентрациях продуктов реакции. С этой целью мы изменяли скорость потока и концентрацию этилена в подаваемой в цикл смеси при поддержании постоянной температуры. При увеличении скорости потока степень окисления этилена падала, и соответственно уменьшалась концентрация продуктов реакции в цикле. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что при прибли-

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от концентрации продуктов.  
 $t = 220^\circ$ ; смесь: кислород — этилен

Скорость потока, см <sup>3</sup> /мин	Концентрация C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> в исходн. смеси, %	Стационарные концентрации в цикле, %			Степень превращения	Скорость реакции ( $w \cdot 10^4$ ; мол/л·сек.)
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)		
200	3,17	2,22	0,57	0,66	0,28	1,34
420	2,77	2,15	0,36	0,52	0,22	1,94
740	2,66	2,27	0,31	0,26	0,16	2,42

зительно одинаковой концентрации C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в цикле с увеличением скорости потока возрастает скорость реакции. Так как влияние внешнего переноса в условиях опыта не имело места <sup>(3)</sup>, то наблюдавшийся эффект можно объяснить лишь уменьшением в цикле концентрации продуктов, оказывающих тормозящее влияние. Для выяснения того, какой из продуктов тормозит реакцию, мы использовали следующую методику. В цикл между циркуляционным насосом и реактором (рис. 1) помещались ловушки, в которых поглощались продукты реакции, образующиеся за один проход через катализатор. В результате этого в цикле совершенно не содержалось



(или имелось значительно уменьшенное количество) того продукта, влияние которого исследовалось. Сравнивая скорости реакции в присутствии продукта и при отсутствии его, можно судить о влиянии данного продукта на реакцию на ее скорость. Такой метод гораздо лучше, чем обычно применяемое добавление продуктов реакции к исходной смеси, так как он позволяет выяснять влияние веществ, непосредственно образующихся при реакции, даже если их количества очень незначительны.

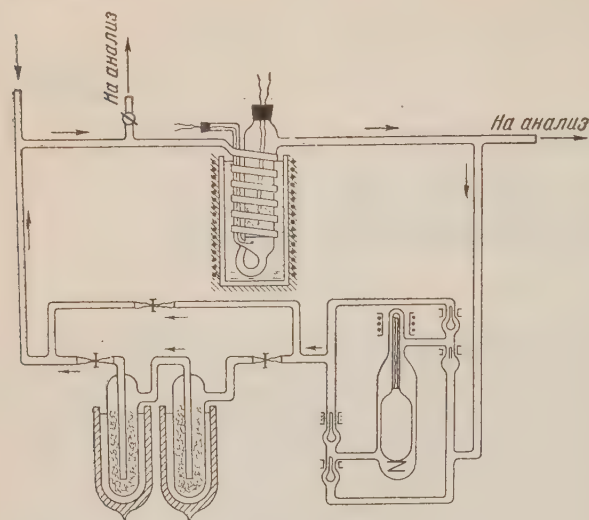


Рис. 1. Схема удаления продуктов реакции из цикла

на применялось вымораживание в ловушках, охлаждаемых смесью этилового спирта и твердой углекислоты ( $-72^{\circ}$ ); при этом также полностью удалялись пары воды. Так как при  $-72^{\circ}$  упругость пара окиси этилена составляет несколько миллиметров, то окись неполностью задерживалась в ловушках, и в цикле всегда оставалось некоторое количество  $C_2H_4O$ .

Таблица 2

Влияние  $H_2O$  и  $CO_2$  на скорость и избирательность окисления этилена.  $t = 215^{\circ}$   
 $V_n = 200 \text{ см}^3/\text{мл}$ ; смесь: воздух — этилен

№№ опытов	Содержание $C_2H_4$ в исходн. смеси, %	Стационарные концентрации, %				Избирательность, %	Скорость реакции ( $\omega \cdot 10^4$ ) мол/л·сек
		$C_2H_4$	$C_2H_4O$	$CO_2$	$H_2O$		
1	3,08	1,46	1,23	0,78	0,78	76	2,42
	3,11	1,19	1,46	0,92	нет	76	2,86
	3,18	1,46	1,32	0,80	0,80	77	2,56
2	3,01	1,37	1,24	0,80	0,80	76	2,44
	3,50	1,40	1,55	1,10	нет	74	3,14
	3,20	1,43	1,32	0,90	0,90	75	2,62
3	3,15	1,43	1,32	0,84	0,84	76	2,56
	3,55	0,93	1,79	нет	нет	69	3,30
	4,60	1,31	2,23	нет	нет	68	4,10
	3,15	1,48	1,30	0,84	0,84	76	2,56

В табл. 2 приведены данные о влиянии  $H_2O$  и  $CO_2$  на скорость окисления  $C_2H_4$  при температуре  $215^{\circ}$ . Из данных таблицы видно, что в результате удаления воды скорость реакции возрастает приблизительно в 1,2—1,25 раза, а избирательность не изменяется. Одновременное удаление  $H_2O$  и  $CO_2$  увеличивает скорость приблизительно в 1,6—1,7 раза. Следовательно удаление только  $CO_2$  должно увеличивать скорость процесса в 1,3—1,4 раза. Понижение избирательности при удалении  $CO_2$  показывает, что образующийся углекислый газ сильнее тормозит реакцию полного окисления эти-

лена, чем реакцию образования  $C_2H_4O$ . Интересно отметить, что такое торможение оказывают малые количества  $CO_2$ , а при увеличении его содержания в смеси тормозящее действие проявляется значительно меньше. Мы провели опыты по добавкам  $CO_2$  в реакционную смесь (рис. 2). Добавка 10%  $CO_2$  лишь незначительно снижала скорость реакции; для получения эффекта, который наблюдается при увеличении в цикле концентрации  $CO_2$  от нуля до 0,84%, нужно было добавить в исходную смесь 30% углекислого газа.

В табл. 3 приведены данные о влиянии  $C_2H_4O$  на скорость окисления этилена, полученные в тех же условиях и на том же катализаторе (опыты 1—3). Из данных этой таблицы видно, что удаление воды и уменьшение концентрации окиси этилена в цикле повышает скорость реакции больше, чем удаление только  $H_2O$ .

Однако в различных опытах скорость реакции увеличивалась в различной степени, причем это увеличение было тем меньшим, чем большее количество  $C_2H_4O$  оставалось в цикле. Если в цикле оставалось 0,58—0,60%  $C_2H_4O$ , скорость реакции увеличивалась в 1,7 раза; если же количество невымороженной окиси составляло 0,85%, реакция ускорялась лишь в 1,45 раза. Вероятно, имеет значение не количество вымороженной окиси этилена, т. е. не степень уменьшения ее концентрации в цикле, а концентрация оставшейся окиси. О том, что наше предположение справедливо, говорят результаты опытов 4 и 5 с более полным удалением окиси этилена из цикла, достигнутым путем значительного уменьшения скорости потока и скорости

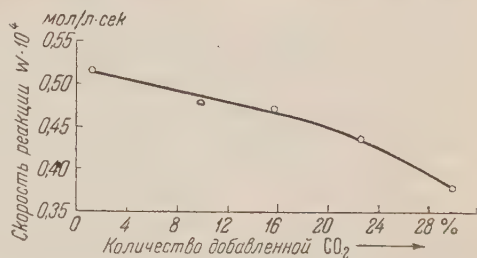


Рис. 2. Влияние добавок  $CO_2$  в исходную смесь на скорость окисления этилена в окись этилена

Таблица 3

Влияние  $C_2H_4O$  и  $H_2O$  на скорость окисления этилена.  $t = 215^\circ$ ; смесь: воздух — этилен (опыты 1—3) и кислород — этилен (опыты 4—5)

№№ опытов	Содержание $C_2H_4$ в исходн. смеси, %	Стационарные концентрации в цикле, %				Выморожено $C_2H_4O$ , %	Избирательность, %	Скорость реакции ( $W \cdot 10^4$ ), мол/л-сек
		$C_2H_4$	$C_2H_4O$	$CO_2$	$H_2O$			
1	2,40	0,77	0,96	0,72	0,72	—	73	1,97
	2,80	0,83	0,59	0,62	—	1,02	72	3,32
	2,80	0,87	0,58	0,61	—	1,06	73	3,32
	2,20	0,87	0,98	0,76	0,76	—	72	2,04
2	3,20	1,59	1,21	0,80	0,80	—	75	2,42
	4,20	1,58	0,60	1,26	—	1,45	76	4,00
	4,20	1,50	0,65	1,32	—	1,29	75	3,94
	3,30	1,62	1,26	0,88	0,88	—	74	2,52
3	10,80	7,3	2,45	1,80	1,80	—	73	5,00
	12,25	7,3	0,85	2,74	—	2,72	72	7,35
	11,70	6,8	0,84	2,98	—	2,76	71	7,60
	10,80	7,3	2,63	2,06	2,06	—	72	5,45
4	7,75	6,2	1,06	0,96	0,96	—	69	1,15
	11,10	6,8	0,50	2,80	—	2,40	68	3,2
5*	8,65	6,1	1,72	1,66	1,66	—	68	1,95
	14,20	6,1	0,46	5,72	—	4,75	65	6,00
	8,65	6,1	1,67	1,66	1,66	—	67	1,77

\*  $230^\circ$ .

циркуляции, в результате чего достигались лучшие условия охлаждения смеси.

Эти опыты были проведены на другом катализаторе и в атмосфере этилен-кислородной смеси при температурах 215 и 230°. Из табл. 3 видно, что при уменьшении концентрации окиси этилена в цикле до 0,45—0,50% скорость реакции возрастает в 2,8—3,2 раза. Таким образом, как и в случае углекислого газа, наиболее сильное влияние на скорость реакции оказывают небольшие количества образующегося в процессе реакции продукта.

При удалении из цикла окиси этилена избирательность окисления не увеличивается, как этого можно было бы ожидать, если бы окисление  $C_2H_4$  в  $CO_2$  и  $H_2O$  проходило через стадию образования  $C_2H_4O$ . Это является еще одним доказательством того, что при невысоких температурах (215—230°) окисление  $C_2H_4$  в окись этилена и в продукты полного сгорания происходит по параллельной схеме <sup>(4)</sup>.

Приведенные в настоящем сообщении данные свидетельствуют, что все продукты окисления этилена на серебряном контакте тормозят реакцию. По своему замедляющему действию их можно расположить в следующий ряд:  $C_2H_4O > CO_2 > H_2O$ .

Вопрос о количественной зависимости скорости каталитического окисления этилена на серебре от концентраций продуктов реакции на основании приведенных данных не может быть решен и требует дополнительного исследования.

В выполнении экспериментальной работы принимали участие А. А. Беляя, Е. Н. Попова и Г. Д. Щербакова, которым авторы выражают благодарность. Авторы приносят благодарность члену-корреспонденту АН УССР В. А. Ройтеру за консультации и постоянный интерес к работе.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
9 XII 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. Е. Мургау, Austr. J. Sci. Res., A, 3, 433 (1950). <sup>2</sup> М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763 (1950). <sup>3</sup> М. Я. Рубиник, К. М. Холявенко и др., Укр. хим. журн., 22, 190 (1956). <sup>4</sup> М. Я. Рубиник, Ю. О. Снігуровська, М. А. Піонтковська, Допов. АН УРСР, 22, 37 (1949). <sup>5</sup> Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 96, 311 (1954).



Ч. В. КОПЕЦКИЙ, В. Ш. ШЕХТМАН, член-корреспондент АН СССР Н. В. АГЕЕВ  
и Е. М. САВИЦКИЙ

## ОБРАЗОВАНИЕ $\sigma$ -ФАЗ В СИСТЕМАХ РЕНИЙ — МАРГАНЕЦ И РЕНИЙ — ЖЕЛЕЗО

В настоящее время известно большое количество двойных и тройных систем переходных металлов, в которых наблюдаются  $\sigma$ -фазы, т. е. соединения с изоморфной структурой типа  $\beta$ -U. Согласно существующим воззрениям, одним из условий образования  $\sigma$ -фазы является следующее: если один из компонентов принадлежит к VII или VIII группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева, то другой компонент должен быть из VA или VIA группы.

Я. Немец и В. Тжебятковский<sup>(1)</sup> сообщили, что  $\epsilon$ -фаза в системе железо — рений<sup>(2)</sup> также обладает кристаллической решеткой  $\sigma$ -фазы. Эта система не удовлетворяет упомянутому выше условию, и образование  $\sigma$ -(железо — рений) не может найти объяснения в рамках существующих теорий<sup>(3,4)</sup>.

Нами был изготовлен в высокочастотной печи сплав железо — рений, содержащий 26,45 вес. % железа. После отжига при температуре 1500° в течение 6 час. были сняты рентгенограммы в камере РКД на Fe K $\alpha$ - и VK $\alpha$ -излучении. Анализ дифракционной картины подтвердил данные работы<sup>(1)</sup>.

На рентгенограмме выявляется система линий, характерная для  $\sigma$ -фаз (табл. 1), вычисление параметров решетки дало значения:  $a = 9,02$ ,  $c = 4,69$  Å и  $c/a = 0,52$ .

Микротвердость  $\sigma$ -фазы изучалась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Получено значение  $H_{МК100} = 1234$  кг/мм<sup>2</sup>.

Относительно металлических соединений в системе марганец — рений нет указаний в литературе, хотя изучение взаимодействия этих элементов-аналогов из VIIA группы представляет большой интерес с точки зрения теории.

Был исследован сплав рения с марганцем, содержащий 21,23 вес. % марганца. Сплав приготавливался из порошка рения (чистота 99,9%) и электролитического марганца (чистота 99,83%). Порошок рения прессовался в штабики, а затем спекался в вакууме при температуре 2500°. Плавка проводилась в дуговой печи с вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона. Сплавы подвергались шестикратной переплавке для обеспечения хорошей сплавляемости компонентов.

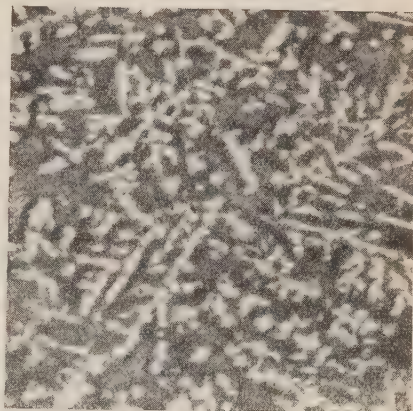


Рис. 1. Микроструктура литого сплава марганец — рений (49 вес. % Re). Плавка в высокочастотной печи. 120  $\times$

После отжига в вакууме в течение 360 час. при  $1000^\circ$  были сняты рентгенограммы в камере РКД на  $\text{FeK}\alpha$ - и  $\text{VK}\alpha$ -излучении. Рентгенографические данные показывают, что отожженный сплав является гомогенным и образует кристаллической решеткой  $\sigma$ -фазы. Параметры решетки  $\sigma$ -(рений — марганец):  $a = 9,14 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,75 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,52$ .

Таблица 1

Интен- сивн.	$hkl$	Рений — молибден		Рений — железо		Рений — марганец	
		$\sin \theta$	$d, \text{ \AA}$	$\sin \theta$	$d \cdot 1,058, \text{ \AA}$	$\sin \theta$	$d \cdot 1,044, \text{ \AA}$
с	112	0,5417	2,308	0,5722	2,311	0,5650	2,309
	410						
ср	330	0,5563	2,247	0,5892	2,245	0,5807	2,248
	202	0,5678	2,202	0,6018	2,197	0,5920	2,205
ср	212	0,5835	2,142	0,6170	2,144	0,6088	2,143
	420						
ср	411	0,5962	2,097	0,6293	2,101	0,6239	2,092
	331	0,6115	2,044	0,6468	2,045	0,6401	2,039
		$a = 9,54 \text{ \AA}$ $c = 4,96 \text{ \AA}$ $c/a = 0,52$		$a = 9,02 \text{ \AA}$ $c = 4,69 \text{ \AA}$ $c/a = 0,52$		$a = 9,14 \text{ \AA}$ $c = 4,75 \text{ \AA}$ $c/a = 0,52$	

В табл. 1 представлены сравнительные данные расчета рентгенограмм  $\sigma$ -фаз на  $\text{VK}\alpha$ -излучении в системах рений — молибден, рений — железо, рений — марганец. Изучение литых образцов рений — марганец после плавки в дуговой и высокочастотной печи показывает, что в системе рений — марганец  $\sigma$ -фаза образуется из расплава. На рис. 1 показана микроструктура литого сплава, где отчетливо видны белые дендриты  $\sigma$ -фазы (микротвердость  $H_{\text{МК100}} = 1008 \text{ кг/мм}^2$ ).

Обнаружение  $\sigma$ -фаз в системах железо — рений и в особенности марганец — рений ведет к дополнительным трудностям при теоретическом истолковании условий образования этих соединений между переходными металлами. При этом, рассматривая  $\sigma$ -фазы как своего рода электронные соединения<sup>(3)</sup>, можно отметить, что рений подобно марганцу обнаруживает аномальное поведение по сравнению с металлами других групп. Это подтверждает важность исследования VIIA подгруппы периодической системы элементов Д. И. Менделеева для объяснения природы  $\sigma$ -фаз.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
17 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Немец, В. Т жебятковский, Бюлл. Польск. Акад. наук, отд. 3, 4, в. 9 (1956). <sup>2</sup> H. Eggers, Mitteil. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch., 20, 12, 144 (1938). <sup>3</sup> A. H. Sully, J. Inst. Metals, 80, 4, 173 (1951). <sup>4</sup> P. Greenfield, J. Metals, 6, 2, 253 (1954).

Н. К. КОЧЕТКОВ, Б. П. ГОТТИХ, В. Г. ВИНОКУРОВ и Р. М. ХОМУТОВ

## О КОНФИГУРАЦИИ $\beta$ -ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ И СТЕРЕОХИМИИ РЕАКЦИИ КЕТОВИНИЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 1 XII 1958)

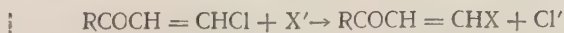
В то время как пути использования  $\beta$ -хлорвинилкетонов  $\text{RCOCH}=\text{CHCl}$  синтетической органической химии достаточно хорошо разработаны <sup>(1)</sup>, вопрос о конфигурации этих соединений остается до сих пор открытым. Рассматривая важнейший метод получения  $\beta$ -хлорвинилкетонов, примененный для синтеза алкил- <sup>(2)</sup>, алкенил- <sup>(3)</sup> и арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов <sup>(4)</sup>, — конденсацию хлорангидридов кислот с ацетиленом в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , можно предположить, что получаемые таким способом вещества имеют транс-конфигурацию, поскольку в условиях реакции должна образоваться более стойчивая транс-форма.

В настоящее время нами получено однозначное экспериментальное доказательство того, что это предположение справедливо и получаемые этим методом  $\beta$ -хлорвинилкетоны имеют транс-конфигурацию. При окислении гипохлоритом натрия простейшего представителя  $\beta$ -хлорвинилкетонов, этил- $\beta$ -хлорвинилкетона, в строго контролируемых условиях единственным продуктом реакции является транс- $\beta$ -хлоракриловая кислота <sup>(5)</sup>:



Поскольку окисление гипохлоритом не затрагивает углеродных атомов, вносящих кратную связь, а мягкие условия реакции делают невозможной изомеризацию как исходного вещества, так и продукта окисления, то полное обращение конфигурации в процессе реакции исключается. Это позволяет считать метил- $\beta$ -хлорвинилкетон транс-изомером, и так как все представители алкил-, алкенил- и арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов <sup>(2-4)</sup> получают в аналогичных условиях, то все они, очевидно, также являются транс-изомерами. Далее, поскольку  $\beta$ -хлорвинилкетоны, получаемые другими способами <sup>(6,7)</sup>, идентичны соединениям, полученным конденсацией с ацетиленом, также идентичны и продукты конденсации их с циклопентадиеном <sup>(8,9)</sup>, то, очевидно, и они являются транс-изомерами. Справедливости ради следует только отметить, что для тех  $\beta$ -хлорвинилкетонов, которые являются редкостями, наличие очень небольшой примеси цис-изомеров не может быть окончательно исключено, хотя достаточно ясно, что практически  $\beta$ -хлорвинилкетоны можно считать транс-изомерами.

Установление конфигурации  $\beta$ -хлорвинилкетонов дало возможность исследовать стереохимию реакции кетовинилирования <sup>(1)</sup>, одной из важнейших реакций  $\beta$ -хлорвинилкетонов, сводящейся к нуклеофильному замещению атома галоида в последних:



Конфигурацию продуктов реакции кетовинилирования нелегко установить химическими методами, так как трудно избежать в дальнейших превращениях возможности обращения конфигурации у этиленовой связи. В связи с этим мы воспользовались спектроскопическими методами, поскольку



и-к. спектры образующихся  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов и их производных дают возможность достаточно четко различить конфигурацию у этиленовой связи. Для установления конфигурации продуктов кетовинилирования мы

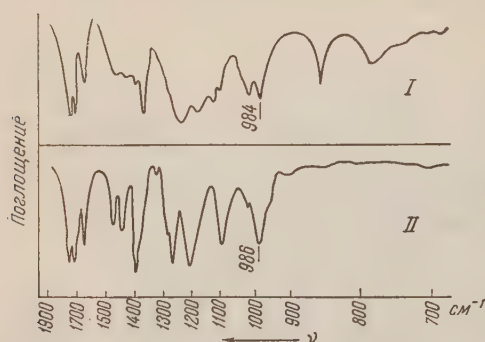


Рис. 1. И.-к. спектры  $\alpha$ -этил  $\alpha$ -(3-кетобутенил)ацетоуксусного эфира (I) и метил-(3'-кетобутенил)-ацетилацетона (II)

кетовинилирования  $\beta$ -дикарбонильных (течение нескольких часов), а также высокая температура перегонки при выделении продуктов реакции делают возможным предположение об изомеризации образующихся цис-изомеров в транс-изомеры, то мы для сравнения исследовали фенил-(3-кетобутенил)-сульфон, получающийся при взаимодействии метил- $\beta$ -хлорвинилкетона с натриевой солью фенилсульфиновой кислоты (13) \* при комнатной температуре, т. е. в условиях, исключающих изомеризацию подобного рода. И.-к. спектры жидких веществ были сняты в виде тонкого слоя на приборе ИКС-12 в области 700—1800  $\text{см}^{-1}$  с использованием призмы NaCl, спектры кристаллических веществ были сняты в виде пасты (суспензии) в вазелиновом масле \*\*. И.-к. спектры  $\alpha$ -этил  $\alpha$ -(3-кетобутенил)-ацетоуксусного эфира  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (12), и метил-

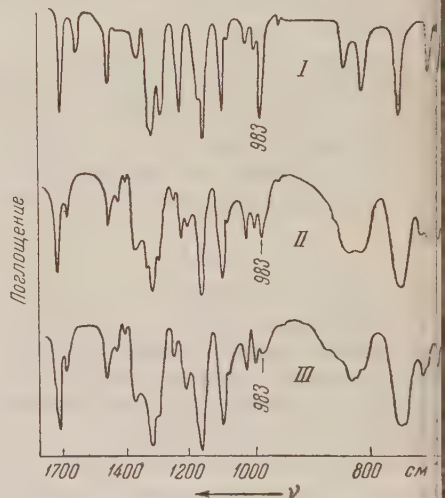


Рис. 2. И.-к. спектры фенил-(3-кетобутенил)-сульфата до облучения (I), после 50 часов (II) и после 100 час. (III) облучения ультрафиолетовым светом

$\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$   
(3-кетобутенил) - ацетилацетона  
 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ , полученного конденсацией метил- $\beta$ -хлорвинилкетона с метилацетилацетоном \*\*\*, показали наличие интенсивной полосы в области 986—984  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1). Наличие полосы в области

\* При незначительном изменении условий реакции, описанной ранее (применение небольшого избытка метил- $\beta$ -хлорвинилкетона), нам удалось повысить выход непредельного кетосульфата до 84%.

\*\* И.-к. спектры были сняты одним из нас и В. С. Троицкой в лаборатории спектральной копировки Института фармакологии и химиотерапии АМН СССР.

\*\*\* Получение этого вещества и его аналогов будет подробно описано нами в одном из последующих сообщений в «Журнале общей химии».

983 см<sup>-1</sup> точно так же показал и и.-к. спектр фенил-(3-кетобутенил)-сульфона (рис. 2). Как известно, этиленовые связи с транс-расположением заместителей дают полосу при 990—965 см<sup>-1</sup>. Эта полоса обусловлена неплоскими деформационными колебаниями атомов водорода и появляется только при транс-конфигурации молекул, что служит ценным указанием при выяснении вопросов геометрической изомерии (14). Так как и.-к. спектры цис- и транс-изомеров соединений, указанных выше, не были описаны в литературе, то для исключения сомнений нужно было иметь в качестве модели цис-изомер одного из указанных выше соединений. С этой целью мы подвергли твердый (т. пл. 61—62°), хорошо кристаллизующийся фенил-(3-кетобутенил)-сульфон в бензольном растворе длительному облучению ультрафиолетовым светом в кварцевой ампуле, контролируя процесс и.-к. спектрами. Уже после 50-часового облучения интенсивность полосы 983 см<sup>-1</sup> снизилась вдвое, хотя полученное маслообразное вещество еще содержало значительное количество медленно выкристаллизовавшегося транс-изомера; после 75-часового облучения интенсивность этой полосы составляла лишь 20—25% первоначальной, а после 100 часов воздействия ультрафиолетового света снизилась еще более (см. рис. 2). Данные анализа образца сульфена после 100 часов облучения:

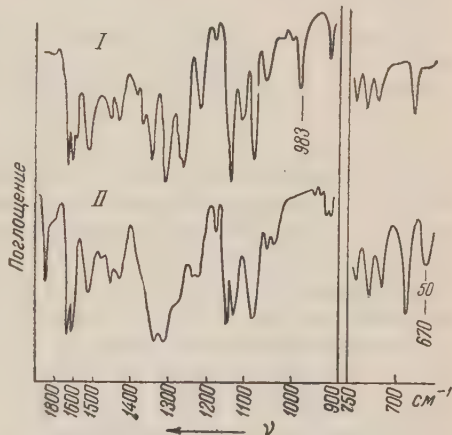


Рис. 3. И.-к. спектры 2,4-динитрофенилгидразонов транс-(I) и цис-фенил-(3-кетобутенил)-сульфона (II)

Найдено %: C 57,40; 57,56; H 4,89; 4,83  
C10H10O3S. Вычислено %: C 57,12; H 4,79

хорошо согласуются с теоретическими, что исключает возможность его распада под воздействием облучения. Вещество представляет собой желтоватое некристаллизующееся масло с  $n_D^{20}$  1,5560. Значительное изменение интенсивности полосы 983 см<sup>-1</sup> можно объяснить лишь увеличением содержания цис-изомера во взятом сульфоне по мере облучения его ультрафиолетовым светом (15), и, таким образом, исходный неопределенный сульфен имел транс-конфигурацию. Это заключение подтверждено исследованием и.-к. и у.-ф. спектров 2,4-динитрофенилгидразонов, полученных из исходного фенил-(3-кетобутенил)-сульфона и продукта его облучения в течение 100 часов. Динитрофенилгидразон исходного сульфена, полученный при взаимодействии с динитрофенилгидразином в абсолютном этиловом спирте в присутствии концентрированной серной кислоты, представляет собой оранжевые кристаллы с т. пл. 215—216° (из этилацетата)

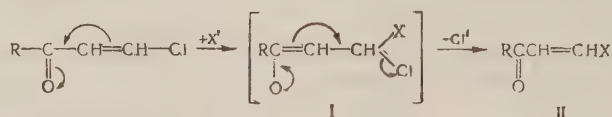
Найдено %: N 14,43; 14,56  
C16H14N4O6S. Вычислено %: N 14,35

Он дает характерный у.-ф. спектр  $\lambda_{\text{макс}} = 369\text{—}371 \text{ м}\mu$  и  $\varepsilon = 30330$ . Из продукта облучения сульфена — желтоватого масла, которое не удастся очистить (перегонка этого соединения должна быть исключена из-за возможности его изомеризации в более устойчивую транс-форму) — был выделен в указанных выше условиях динитрофенилгидразон в виде желтых игл с т. пл. 189—190° (из этилацетата)

Найдено %: N 14,24  
C16H14N4O6S. Вычислено %: N 14,35

в спектре которого имеется максимум при  $\lambda_{\text{макс}} = 361\text{--}363 \text{ м}\mu$  и  $\epsilon = 18000$ . Сравнение спектров обоих динитрофенилгидразонов по интенсивности максимума поглощения указывает, что интенсивность последнего больше в случае динитрофенилгидразона исходного сульфона. Это говорит о транс-конфигурации исходного сульфона и наличии значительного количества цис-формы в облученном сульфоне, из которого был выделен более низкосплавкий динитрофенилгидразон (<sup>16</sup>). Четкую картину различия дают и-к-спектры названных динитрофенилгидразонов (см. рис. 3). Если в случае динитрофенилгидразона исходного сульфона в и-к. спектре мы наблюдаем характерную для транс-соединений полосу  $983 \text{ см}^{-1}$ , то в случае динитрофенилгидразона, выделенного из облученного сульфона (который мы считаем цис-изомером), этой полосы нет, что подтверждает наше предположение. В и-к. спектрах метил-(3-кетопентенил)- и метил-(3-кетогексенил)-ацетилацетонов, полученных конденсацией этил- и пропил- $\beta$ -хлорвинилкетонов с метилацетилацетоном, также имеется полоса в области  $983 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, они являются транс-изомерами и стереохимический ход реакции кетовинилирования не изменяется при переходе к высшим  $\beta$ -хлорвинилкетонам.

Несмотря на то, что приведенные здесь данные касаются только кетовинилирования сульфоновых кислот и  $\beta$ -дикарбонильных соединений, едва ли можно сомневаться в том, что и в других известных случаях (см.<sup>1</sup>) реакция кетовинилирования приводит к транс-изомерам, т. е. идет с сохранением конфигурации кетовинильной группы исходного  $\beta$ -хлорвинилкетона. Очевидно, сохранение конфигурации в реакции кетовинилирования может быть объяснено в свете механизма обмена галоида в молекуле  $\beta$ -хлорвинилкетонов, предложенного ранее одним из нас (<sup>1</sup>) и выраженному схемой



Образующийся после атаки аниона  $\text{X}'$  промежуточный анион I отщепляет  $\text{Cl}'$ -ион с образованием продукта кетовинилирования II таким образом, что образующийся II имеет более выгодную транс-конфигурацию.

Институт фармакологии и химиотерапии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
29 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. К. Кочетков, Усп. хим., **24**, 32 (1955). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 350.
- <sup>3</sup> Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, Б. П. Готтих, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1053. <sup>4</sup> Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, М. Я. Карпейский, ЖОХ, **26**, 595 (1956). <sup>5</sup> Н. К. Кочетков, Б. П. Готтих, М. Я. Карпейский, Р. М. Хомутов, Хим. наука и пром., **3**, 834 (1958).
- <sup>6</sup> А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 741. <sup>7</sup> В. Т. Климов, В. А. Михалев, А. П. Сколдинов, ЖОХ, **27**, 370 (1957). <sup>8</sup> А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, Г. В. Александрова, ДАН, **82**, 409 (1952). <sup>9</sup> Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, ЖОХ, **26**, 3430 (1956); **27**, 3182 (1957). <sup>10</sup> Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, **27**, 248 (1957). <sup>11</sup> Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, **26**, 851 (1956). <sup>12</sup> Н. К. Кочетков, Б. П. Готтих, Л. И. Кудряшов, ЖОХ, **28**, 1508 (1958). <sup>13</sup> Н. К. Кочетков, В. Н. Виноградова, ЖОХ, **27**, 2745 (1957). <sup>14</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957, стр. 54. <sup>15</sup> Л. Беллами, там же, стр. 57. <sup>16</sup> А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений ИЛ, 1957, стр. 325.



Е. А. МОРОЗОВА и С. М. ЖЕНОДАРОВА

## ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАПЕПТИДА ЦИКЛОГЛИЦИЛ-ЛЕЙЦИЛ-ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИЛ-ЛЕЙЦИЛ-ГЛИЦИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 24 XI 1958)

В последние годы быстро увеличивается число биологически активных веществ, которым приписывается структура циклических полипептидов: антибиотики (грамицидины С <sup>(1)</sup> и J <sup>(2)</sup>), тироцидины А <sup>(3)</sup> и Б <sup>(4)</sup> и другие), вещества с гормональной активностью (окситоцин, вазопрессины <sup>(5)</sup>) и т. д. С увеличением данных о природных циклополипептидах растет потребность в наиболее общих методах их синтеза. К настоящему времени получен ряд синтетических циклопептидов <sup>(6-12)</sup> и осуществлен синтез некоторых природных циклопептидов <sup>(1,5)</sup>.

В настоящей работе был получен гексапептид глицил-лейцил-глицил-лейцил-лейцил-глицин и проведена его циклизация двумя методами.

Виланд и сотр. предложили использовать для циклизации пептидов дициклогексилкарбодиимид <sup>(12)</sup>. Нам казалось интересным применить для циклизации другой конденсирующий агент: этоксиацетилен. Образование пептидной связи в присутствии алкоксиацетиленов может происходить в среде этилацетата, нитрометана, метилового спирта <sup>(13)</sup>.

Нами было установлено, что в разбавленном метанольном растворе гексапептида глицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицина в присутствии избытка этоксиацетилена идет образование вещества, изучение свойств которого позволяет приписать ему структуру циклогексапептида. Вещество не дает нингидриной реакции, не растворяется в 2 N растворах NaOH, HCl, не движется в электрическом поле, хроматографически однородно. Электрофореграмма частичного гидролизата, полученного при обработке циклопептида 1/15 N LiOH, показала присутствие в гидролизате исходного гексапептида. Молекулярный вес, определенный методом изотермической перегонки <sup>(9)</sup>, оказался равным 442 (вычислено для моногидрата 472). По данным элементарного анализа циклогексапептид содержит одну молекулу кристаллизационной воды; разлагается при нагревании выше 320°. Выход циклоглицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицина составляет 11,2% от теории.

Циклоглицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицин был получен нами также по методу Виланда <sup>(12)</sup> с выходом в 47% от теории. Свойства веществ, полученных разными методами, идентичны. Проба смешанного плавления депрессии не дает. Дальнейшее изучение условий циклизации в присутствии этоксиацетилена позволит, вероятно, повысить выход циклопептида. Отсутствие трудно отделяемых побочных продуктов в случае циклизации с этоксиацетиленом составляет, по нашему мнению, преимущество данного метода перед карбодиимидным.

Была проведена также циклизация двух других гексапептидов: глицил-фенилаланил-глицил-глицил-фенилаланил-глицина и глицил-ε-N-тозил-лицил-глицил-глицил-ε-N-тозил-лизил-глицина и выделены соответствующие циклопептиды. Подробное обсуждение результатов этой работы будет опубликовано позднее.

Метиловый эфир карбобензоокси (кбз) - глицил лейцил - глицина был получен из 6,4 г кбз-глицил-лейцина (<sup>14</sup>) и 3 г хлоргидрата метилового эфира глицина в 90 мл безводного хлороформа в присутствии 6,6 мл триэтиламина и 2,3 мл этилового эфира хлоругольной кислоты. После обычной обработки реакционной смеси было получено вещество, закристаллизовавшееся из смеси этилацетата и петролейного эфира. Получено метилового эфира кбз-глицил-лейцил-глицина 6,6 г (83,9%). Т. пл. 105—106°.

Найдено %: N 10,26  
 $C_{19}H_{27}O_6N_3$ . Вычислено %: N 10,69

Кбз - глицил - лейцил - глицин. 3 г метилового эфира кбз-глицил-лейцил-глицина растворялись в 15 мл этилового спирта. К раствору было добавлено 9,1 мл 1 N NaOH. Через 20 мин. стояния при ~20° раствор фильтровался и подкислялся 2N HCl по конго. При разбавлении раствора водой выпало масло, закристаллизовавшееся при непродолжительном стоянии. Получено 2,16 г (75%) кбз-глицил-лейцил-глицина. Т. пл. 136—137°.

Найдено экв. 398  
 Вычислено экв. 379

Найдено %: N 10,87  
 $C_{18}H_{25}O_6N_3$ . Вычислено %: N 11,08

Хлоргидрат метилового эфира глицил - лейцил - глицина. 3,3 г метилового эфира кбз-глицил-лейцил-глицина растворялись в смеси 100 мл этилового спирта и 8,4 мл 1N HCl. К раствору добавлялся палладиевый катализатор (~0,1 г), и в смесь при встряхивании пропускался водород в течение 24 часов. После окончания выделения CO<sub>2</sub> раствор отфильтровывался от катализатора и упаривался досуха в вакууме. Остаток несколько раз обрабатывался сухим этиловым спиртом и ацетоном. Хлоргидрат кристаллизовался затем из безводного эфира. Получено 2,4 г (96,7%) хлоргидрата метилового эфира глицил-лейцил-глицина. Вещество очень гигроскопично и расплывается на воздухе, хроматографически однородно:  $R_f = 0,52$  (бутанол : вода : уксусная кислота = 4 : 5 : 1).

Метиловый эфир кбз - глицил - лейцил - глицил - лейцил - лейцил - глицина. Метиловый эфир кбз-гексапептида был получен из 4,9 г кбз-глицил-лейцил-глицина и 3,95 г хлоргидрата метилового эфира глицил-лейцил-глицина в безводном хлороформе в присутствии 3,9 мл триэтиламина и 1,5 мл этилового эфира хлоругольной кислоты. После обычной обработки реакционной смеси было получено масло, кристаллизовавшееся из смеси этилацетата и петролейного эфира. Получено метилового эфира кбз-глицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-лейцил-глицина 5,3 г (66%). Т. пл. 198—200° (с разложением). После переосаждения из метанола водостойкое т. пл. 206—208° (с разложением)

Найдено %: C 56,53; H 7,15; N 13,39; 13,41  
 $C_{29}H_{44}O_9N_6$ . Вычислено %: C 56,12; H 7,09; N 13,54

Кбз - глицил - лейцил - глицил - глицил - лейцил - глицин. 1,24 г метилового эфира кбз-гексапептида растворялись в смеси 10 мл метилового спирта и 2,8 мл 1N NaOH. Через 1,5 часа раствор был разбавлен водой, профильтрован и подкислен по конго. Выпавшее масло закристаллизовалось при стоянии. Получено 0,88 г (72,7%). Т. пл. 176—178° (с разложением).

Найдено экв. 593  
 Вычислено экв. 606  
 Найдено %: N 13,60; 13,70  
 $C_{28}H_{42}O_9N_6$ . Вычислено %: N 13,86

Глицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицин. 1 г кбз-гексапептида был растворен в смеси из 50 мл метилового спирта, 0,15 мл уксусной кислоты и 0,25 мл воды, к раствору добавлялось небольшое количество палладиевой черни (~0,1 г) и в смесь при встряхивании пропусклся водород в течение 12 час. При этом постепенно выпадал осадок образующийся глицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицин. После окончания выделения  $\text{CO}_2$  к суспензии добавлялось 50 мл горячей воды, полученный раствор отфильтровывался от катализатора и упаривался в вакууме. Остаток обрабатывался безводным этиловым спиртом, ацетоном, толуолом, петролевым эфиром. Получено 0,7 г (89,7%) глицил-лейцил-глицил-лейцил-глицил-глицина. Гексапептид переосаждался из небольшого количества воды ацетоном. Т. пл.  $210^\circ$  (с разложением). Вещество хроматографически однородно.  $R_f = 0,67$  (бутанол : вода : уксусная кислота = 4 : 5 : 1).

Найдено %: С 47,42; 47,25; Н 8,17; 8,16; N 16,32  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_7\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: С 47,20 Н 7,87 N 16,53

Циклоглицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицин. А. 500 мг гексапептида растворялись при нагревании и перемешивании в 500 мл метилового спирта. Раствор охлаждался до  $\sim 20^\circ$  и к нему прибавлялось 1,75 мл этоксиацетилена (<sup>15</sup>). Реакционная смесь была оставлена на неделю при комнатной температуре, затем 3 часа нагревалась при перемешивании до  $40-45^\circ$ . Спиртовой раствор упаривался в вакууме до небольшого объема. Затем к нему было добавлено 15 мл воды. Выпавший при стоянии белый кристаллический осадок был отделен и перекристаллизован из горячей воды. Получено 52 мг вещества, которое разлагается при нагревании выше  $320^\circ$ , не растворяется в 2 N растворах HCl и NaOH, а также в большинстве органических растворителей; нингидринная реакция отрицательна. Изучение свойств полученного вещества методами хроматографии и электрофореза на бумаге показало, что оно электронейтрально и хроматографически однородно.  $R_f = 0,89$ , в системе 1 N бутанол : вода : уксусная кислота = 4 : 5 : 1. Проявление хроматограммы и электрофореграммы проводилось бензидином по несколько измененной нами методике Рейнделя и Хоппе (<sup>16</sup>). Выход циклоглицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицина составил 11,2%.

Найдено %: С 50,53; 50,56; Н 7,87; 7,85; N 17,56; 17,61  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено %: С 50,84; Н 7,62; N 17,79

Определение молекулярного веса. Молекулярный вес циклопептида был определен методом изотермической перегонки (<sup>9</sup>). В качестве растворителя была взята безводная муравьиная кислота, стандартом служил лейцил-глицин-ангидрид.

Найдено: М = 442  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Вычислено: М = 472

Частичный гидролиз (<sup>8</sup>). 5 мг циклопептида кипятились в течение 20 минут с 0,5 мл 1/15 N LiOH. Исследование гидролизата методом электрофореза на бумаге показало, что в гидролизате присутствует преимущественно исходный гексапептид и незначительная примесь более коротких пептидов. При увеличении времени гидролиза до одного часа в гидролизате увеличивалось количество более коротких пептидов, а также глицина и лейцина.

Б. Циклизация глицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицина в присутствии дициклогексилкарбодимида. 500 мг гексапептида растворялись в смеси из 100 мл воды и 400 мл метилового спирта. К охлажденному до  $-3^\circ$  раствору прибавлялись 2 г дициклогексилкарбодимида, и реакционная смесь была оставлена на 3 суток при  $-3^\circ$  и еще на 3 суток при  $\sim 20^\circ$ . Затем метанол упаривался в вакууме, избыток дициклогексилкарбодимида



да превращался в дициклогексилмочевину при добавлении 5 мл ледяной уксусной кислоты, дициклогексилмочевина отфильтровывалась и кислый водный раствор упаривался до ~20 мл. При стоянии раствора выпал белый кристаллический осадок, который был отделен и перекристаллизован из горячей воды. По свойствам полученное вещество оказалось идентичным с циклогексапептидом, описанным выше. Проба смешанного плавления депрессии не дает. Получено 190 мг (47%) циклоглицил-лейцил-глицил-глицил-лейцил-глицина.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
22 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Schwyzer, P. Sieber, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 624 (1957). <sup>2</sup> S. Ohtani, I. Saito, *Proc. Japan Acad. Sci.*, **30**, 991 (1954); *Chem. Abstr.*, **49**, 13362 (1955).
- <sup>3</sup> A. Paladini, L. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 688 (1954). <sup>4</sup> T. P. King, L. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6627 (1955). <sup>5</sup> V. du Vigneaud, D. T. Gish, P. G. Katsojannis, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4751 (1954); V. du Vigneaud, M. F. Bartlett, A. Jöhl, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5572 (1957).
- <sup>6</sup> H. Brockmann, H. Tummes, F. A. Metzsch, *Naturwiss.*, **41**, 37 (1954). <sup>7</sup> J. C. Sheehan, W. L. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6329 (1954); **77**, 6391 (1955). <sup>8</sup> D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, F. J. Weymouth, *Proc. Roy. Soc., A*, **227**, 155 (1955). <sup>9</sup> R. Schwyzer, B. Iselin, W. Rittel, P. Sieber, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 872 (1956). <sup>10</sup> G. W. Kenner, J. M. Turner, *Chem. and Ind.*, **1955**, 602. <sup>11</sup> P. W. G. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3985. <sup>12</sup> Th. Wieland, K. W. Ohly, *Lieb. Ann.*, **605**, 179 (1957). <sup>13</sup> J. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 769 (1955). <sup>14</sup> Е. А. Морозова, С. М. Женодарова, *ЖОХ*, **28**, 1667 (1958). <sup>15</sup> И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, В. П. Виноградов, *ЖОХ*, **28**, 460 (1958). <sup>16</sup> F. Reindell, W. Horpe, *Ber.*, **87**, 1103 (1954).

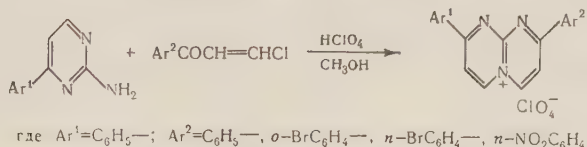
Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

# СИНТЕЗ СОЛЕЙ 2,8-ДИАРИЛ-1,9-ДИАЗАДЕГИДРОХИНОЛИЗИНИЯ

В недавно опубликованных нами работах сообщалось об использовании  $\beta$ -хлорвинилкетонов и их производных (ацеталей ацилацетальдегидов) для синтеза замещенных солей дегидрохинолизиния <sup>(1)</sup> и 1-азадегидрохинолизиния <sup>(2,3)</sup>. В настоящей работе мы исследовали возможность получения новой ароматической гетероциклической системы катиона 1,9-дизазадегидрохинолизиния (пиримидо-(1, 2-а)-пиримидиния) взаимодействием 2-аминопиримидинов с  $\beta$ -хлорвинилкетонами.



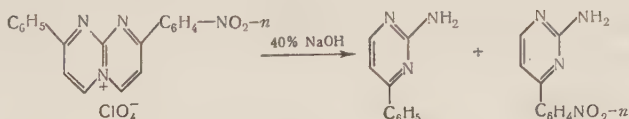
Действительно, при конденсации арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов с 4-арил-2-аминопиримидинами под действием 70% хлорной кислоты в среде метилового спирта образуются соли 2,8-диарил-1,9-дизазадегидрохинолизиния,



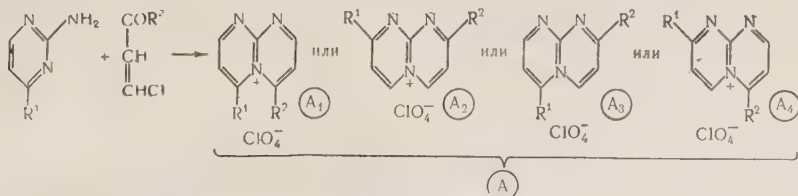
Незамещенные соли, монозамещенные, с двумя алкильными заместителями или алкил- и арилзамещенные в разных ядрах в наших условиях пока получить не удалось.

Исходные 4-арил-2-аминопиримидины были получены также из арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов и гуанидина по методике А. П. Сколдинова <sup>(4)</sup>.

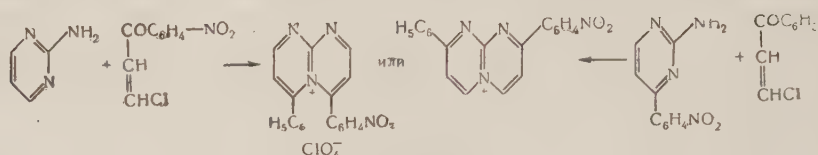
Катион 1,9-дизазадегидрохинолизиния представляет собой конденсированную ароматическую систему двух пиримидиновых ядер с одним общим аммонийным атомом азота. Доказательством такого строения служит распад 2-фенил-8-(*n*-нитрофенил)-1,9-дизазадегидрохинолизиния под действием 40% NaOH, в результате чего нами была получена смесь 4-фенил-2-амино- и 4-(*n*-нитрофенил)-2-аминопиримидинов, которые были идентифицированы с известными образцами <sup>(5)</sup>.



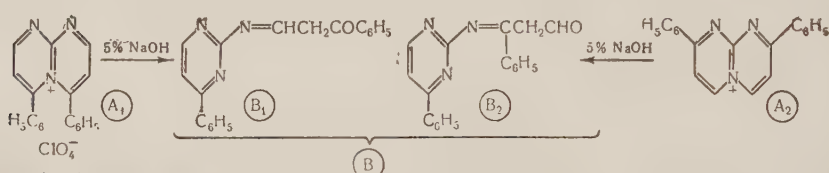
При взаимодействии арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов с 4-арил-2-аминопиримидинами можно ожидать при условии двух разных ароматических радикалов образования четырех солей 1,9-дизазадегидрохинолизиния:



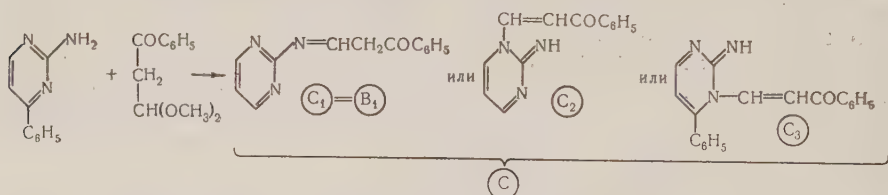
Нам удавалось выделить всегда одну соль 1,9-диазегидрохинолизиния (А). Для доказательства положения заместителей был избран следующий путь. Под действием  $\text{HClO}_4$  4-фенил-2-аминопиримидин с *n*-нитрофенил- $\beta$ -хлорвинилкетон, с одной стороны, и 4-(*n*-нитрофенил)-2-аминопиримидин с фенил- $\beta$ -хлорвинилкетон, с другой, дают одну и ту же соль фенил-(*n*-нитрофенил)-1,9-диазегидрохинолизиния, что подтверждается совпадением т. разл. и и.-к.-спектров полученных образцов. Съемка и.-к.-спектров проводилась на двухлучевом инфракрасном спектрометре в оптической лаборатории Института. Обработка спектров (вычитание поглощения вазелинового масла и приведение к равномерной шкале) произведена нами. Следовательно (Аз) и (А4) отпадают, так как получались бы разные соли



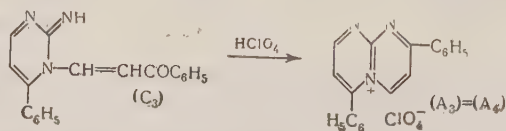
Далее, необходимо было сделать выбор между (А1) и (А2). Для упрощения выбран случай с  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ . Оказалось, что соль под действием 5%  $\text{NaOH}$  претерпевает раскрытие цикла. При этом из (А1) может быть получено соединение (В1), а из (А2) только (В2). Действительно, по анализу вещество имело состав, соответствующий изомерам (В1) и (В2).



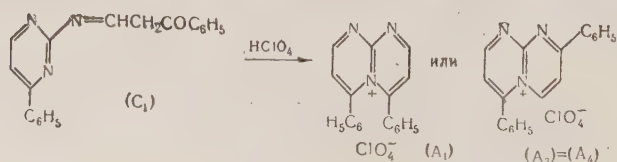
С другой стороны, при конденсации при  $140-150^\circ$  диметилловый ацеталь бензоилацетальдегида с 4-фенил-2-аминопиримидином дает вещество (С) (т. пл.  $111^\circ$ ), оказавшееся изомером (В) (т. пл.  $146^\circ$ ). При этой конденсации мыслимо образование трех продуктов реакции: (С1 = В1), (С2) и (С3).



При действии 70%  $\text{HClO}_4$  на (С) снова образуется перхлорат (А) (совпадают т. разл. и и.-к.-спектры). В таком случае отпадает формула (С3),

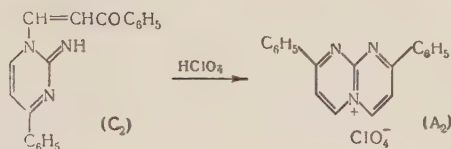


так как она должна давать при замыкании отвергнутую ранее (Аз) = (А4). Вещество строения (С1) должно давать либо (Аз) = (А4), либо (А1).





По той же причине  $(A_3) = (A_4)$  отбрасывается; а  $(A_1)$ , как было показано ранее, должно при размыкании давать вещество  $(B_1)$ , идентичное с  $(C_1)$ . На самом же деле  $(B)$  и  $(C)$  изомеры. Следовательно, формула  $(C_1)$  также отпадает. Вещество с формулой  $(C_2)$  удовлетворяет всем вышеизложенным требованиям. При циклизации  $(C_2)$  возможно образование соли  $(A_2)$ .



Таким образом, солям, получающимся в результате конденсации 4-арил-2-аминопиримидинов с арил- $\beta$ -хлорвинилкетонами, можно приписать строение перхлоратов 2,8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния.

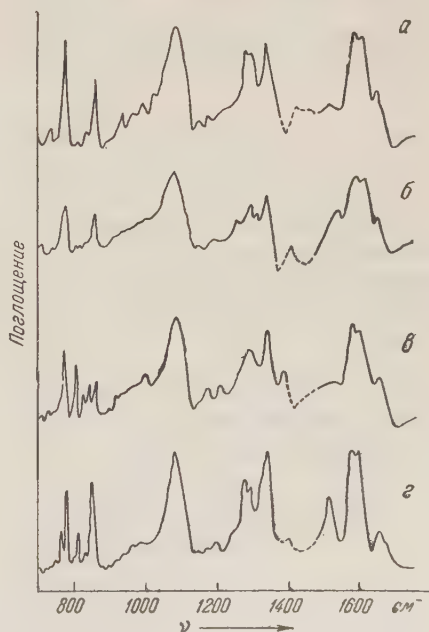
Приведенные доказательства положения заместителей справедливы, если справедлива молчаливо принятая и, конечно, чрезвычайно вероятная предпосылка, что конденсация различных арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов и 4-арил-2-аминопиримидинов происходит одинаковым образом. Вещество, образующееся при размыкании в случае  $R^1 = R^2$ , имеет, очевидно, строение  $(B_2)$ , а в продукт конденсации 4-фенил-2-аминопириимидина с диметилвым ацеталем бензоилацетальдегида — строение  $(C_2)$ .

Следует отметить, что попытка получать соли 2,8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния в случае  $R^1 = R^2$  из арил- $\beta$ -хлорвинилкетонов и гуанидина в одну стадию в этих условиях не увенчалась успехом.

### Экспериментальная часть

Синтез перхлоратов 2,8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния. К 0,01 моля 4-арил-2-аминопириимидина и 0,015 моля арил- $\beta$ -хлорвинилкетона в 10—15 мл. абс. метанола прибавлено 7—8 мл 70%  $HClO_4$ . Наблюдается разогревание. Через 30 мин. выпадает осадок. В случае перхлората 2-фенил-8-(*n*-нитрофенил)-1,9-диазадегидрохинолизиния необходимо смесь кипятить минут 15—20 сразу после сливания реагентов. Перхлораты 2,8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния плохо растворимы даже в воде и спиртах. Это бесцвет-

Рис. 1. И.-к. спектры порошков перхлоратов 2,8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния в вазелиновом масле. В области 800—3000  $cm^{-1}$  не обнаружено полос поглощения: а — 2,8-дифенил, б — 2-фенил-8-(*p*-бромфенил), в — 2-фенил-8-(*n*-бромфенил), г — 2-фенил-8-(*n*-нитрофенил)



ные или окрашенные в желтый цвет чешуйки; изменяются при многократной перекристаллизации. Все соли перекристаллизованы из боль-

шого количества абс. метанола с добавкой капли  $\text{HClO}_4$ . Т. разл. определены при медленном нагревании (см. табл. 1).

Таблица 1

Перхлораты 2-8-диарил-1,9-диазадегидрохинолизиния

	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Т. разл., (°C)	Выход (%)	Данные анализа (%)							
					С		Н		N		Hal	
					найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
1	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	317—320	49,4	59,83	59,46	3,60	3,69			9,55	9,25
2	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>o</i> -Br $\text{C}_6\text{H}_4$	246—249	61,0	49,46	49,32	2,92	2,83	9,01	9,08		
3	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>n</i> -Br $\text{C}_6\text{H}_4$	301—303	20,0	49,07	49,32	2,92	2,83			24,59	24,93
4	$\text{C}_6\text{H}_5$	<i>n</i> -NO $_2\text{C}_6\text{H}_4$	312—314	40,0	53,14	53,21	3,26	3,05			8,23	8,26

Распад перхлората 2-фенил-8-(*n*-нитрофенил)-1,9-диазадегидрохинолизиния под действием концентрированного едкого натра. 0,45 г перхлората 2-фенил-8-(*n*-нитрофенил)-1,9-диазадегидрохинолизиния встряхивалось с 50 мл 40% NaOH и 60 мл бензола в течение суток. Бензольный слой обработан 5% HCl. Раствор отфильтрован и обработан щелочью. Выделившийся хлопьевидный осадок перекристаллизован из спирта. Полученные кристаллы представляют собой смесь 2-амино-4-фенил- и 2-амино-4-(*n*-нитрофенил)-пиримидинов. Смесь в бензоле разделена на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученные пиримидины не дают депрессии с заведомыми образцами. 2-Амино-4-фенилпиримидин т. пл. 165°. Лит. данные (6): т. пл. 165°; 2-амино-4-(*n*-нитрофенил) пиримидин т. пл. 175° (получен по методу (4)).

Размыкание перхлората 2,8-дифенил-1,9-диазадегидрохинолизиния под действием 5% едкого натра. Смесь 0,81 г перхлората, 100 мл бензола и 150 мл 5% NaOH встряхивалась трое суток (до исчезновения осадка). Бензольный слой промыт водой, высушен над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упарен. В остатке ( $\text{B}_2$ ) 0,57 г (90,4% теории), т. пл. 134° (до перекристаллизации), т. пл. 146° (из ацетона).

Найдено %: С 75,54; 75,53; Н 5,03; 5,00  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Вычислено %: С 75,73; Н 5,18

Конденсация 4-фенил-2-аминопиримидина с диметиловым ацеталем бензоилацетальдегида. Смесь 3 г 4-фенил-2-аминопиримидина и 5,43 г диметилового ацетала бензоилацетальдегида нагревалась в ампуле 5 часов при 140—150°. Содержание ампулы тщательно отжато. Т. пл. 111° (из ацетона), выход ( $\text{C}_2$ ) 3,8 (73% теор.). Смешанная проба с ( $\text{B}_2$ ), т. пл. 95—96°.

Найдено %; С 75,52; 75,57; Н 5,03; 5,03  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ . Вычислено %: С 75,53; Н 5,18

( $\text{C}_2$ ) при действии 70% хлорной кислоты дает перхлорат 2,8-дифенил-1,9-диазадегидрохинолизиния, т. разл. 317—319°.

Институт элементоорганических соединений  
 Академии наук СССР

Поступило  
 21 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, 116, № 1, 93 (1957)
- 2 А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Н. К. Бельский, ДАН, 113, № 2, 343 (1957).
- 3 А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, 118, № 2, 297 (1958).
- 4 В. Т. Климко, В. А. Михалев, А. П. Сколдинов, автор свид. 75978 (1948), 91299 (1949).
- 5 E. Venagu, Ber., 63B, 2601 (1.30).

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и М. С. ЕРЖАНОВА

### О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА (1:3)

В работах Мэкстеда с сотр. <sup>(1-4)</sup> была показана возможность продолжительной работы платиновых катализаторов при условии удаления с их поверхности молекулы адсорбированного яда. Так, например, если отравление производится при комнатной температуре сравнительно стойкими производными мышьяка (диметил-фениларсином), то при промывке катализатора раствором непереломного соединения удается полностью восстановить активность катализатора. Однако степень возможного восстановления первоначальной активности уменьшается, если катализатор нагреть выше 100°.

Г. П. Хомченко и Г. Д. Вовченко <sup>(5)</sup> была показана возможность электрохимического удаления отравителей с поверхности платинированной платины, отравленной элементарным мышьяком. При анодной поляризации отравленной поверхности достигается емкость, отличающаяся от первоначальной на 39%, однако с электрода удается при этом десорбировать лишь 15% мышьяка. Вероятно, в данном случае происходит проникновение элементарного мышьяка внутрь платиновой решетки. На проникновение значительных количеств кислорода внутрь платинового электрода указывают Г. Калиш и Р. Бурштейн <sup>(6)</sup>.

Нашими опытами была показана возможность продолжительной работы платино-палладиевого катализатора (1 : 3) после соответствующей обработки.

Используя данные П. П. Твердовского и А. И. Стеценко <sup>(7)</sup>, мы приготовили однородный катализатор, в котором весовое отношение Pd : Pt составляло 3 : 1.

Платино-палладиевый катализатор готовился следующим образом: на платиновую жечь с видимой поверхностью 50 см<sup>2</sup> осаждался электрохимически платино-палладиевый сплав из раствора, составленного из смеси солей PdCl<sub>2</sub> и PtCl<sub>4</sub>, взятых в соотношении, соответствующем Pd : Pt = 3 : 1. Платиновая жечь перед осаждением тщательно очищалась обработкой в царской водке (1 : 5), нагретой до 70°, с неоднократной промывкой, поляризацией анодно в течение 1 часа при силе тока 0,5 а и затем катодно в течение 1 часа при силе тока 0,5 а и промывкой бидистиллированной водой. Осаждение проводилось до получения однородного бархатисто-черного осадка при плотности тока 1,44 · 10<sup>-2</sup> а/см<sup>2</sup>, т. е. при силе тока 0,72 а. Полученный таким образом электрод-катализатор тщательно промывался бидистиллированной водой, поляризовался катодно в течение 1 часа при силе тока 0,5 а, снова промывался и высушивался на воздухе.

Вес осадка определялся по разности веса электрода до и после осаждения. Свойства электрода-катализатора изучались комбинированием электрохимических методов с измерением кинетики реакции.

В первой части работы была применена установка с вращающимся электродом, построенная по типу установки, впервые описанной в работе А. И. Шлыгина и А. Н. Фрумкина <sup>(8)</sup>. На этой установке до и после про-



ведения серии опытов снимались кривые заряжения, с помощью которых определялась величина истинной поверхности электрода, и изучалась кинетика гидрирования при скорости перемешивания 270 об/мин. Большое число опытов по гидрированию различных непредельных соединений про-

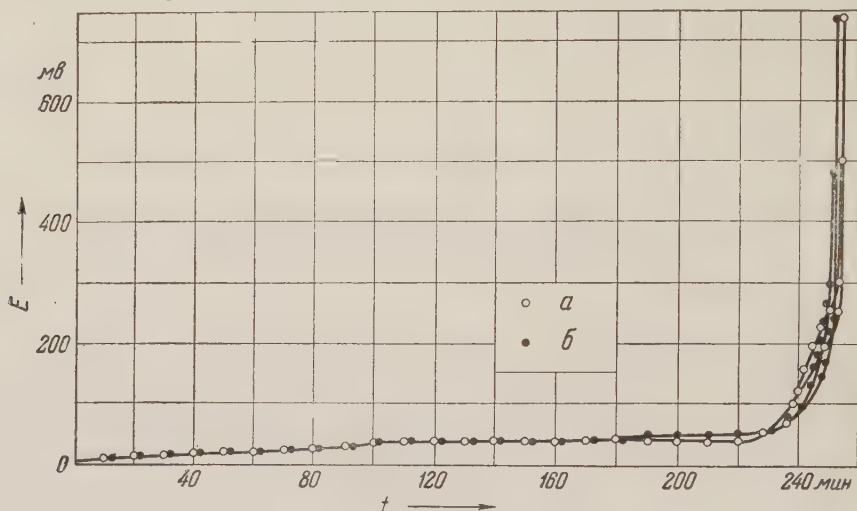


Рис. 1. Кривые заряжения платино-палладиевого сплава (1 : 3) в 0,1 N  $H_2SO_4$ . а — до начала серии опытов, б — после 77 опытов

изводилось на одном и том же катализаторе, который сохранял свою каталитическую активность постоянной в течение продолжительного времени.

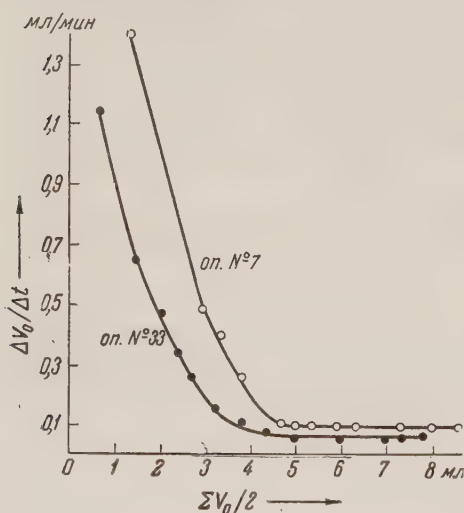


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования циклогексена в 0,1 N  $H_2SO_4$  в 50° спирте.  $T_{оп} = 25^\circ$

ляют:  $S_{пов} = 13\,513\text{ см}^2$ . При тщательной промывке электрода бидистиллированной водой, спиртом и при применении времени от времени анодной поляризации платино-палладиевый катализатор продолжительное время не теряет своей каталитической активности.

На рис. 2 представлены кинетические кривые гидрирования циклогексена в 0,1 N  $H_2SO_4$  в 50° спирте при температуре 25°, полученные н

На рис. 1 представлены кривые заряжения электрода, снятые до начала опытов и после 77 опытов. Как видно из рис. 1, характеристика электрода практически не изменяется. Форма кривой заряжения ближе к форме кривой Pd, нежели Pt. Это вполне закономерно, так как количество платины в сплаве невелико. Однако следует заметить, что кривая заряжения платино-палладиевого сплава заметно отличается и от кривой заряжения палладиевого катализатора: исчезает характерный для палладиевого катализатора горизонтальный участок, где происходило  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение. Это говорит о том, что выделение растворенного водорода становится гомогенным, сплав становится более однородным.

Поверхность электрода, имеющего вес осадка 0,074 г, вычисленная согласно кривой заряжения, состав-

одном и том же электроде № 1. Так как каталитическая активность свежеосажденного катализатора выше, чем активность в последующих опытах, мы приводим кинетические кривые опыта № 7, а затем опыта № 33 (т. е. опытов, в промежутке между которыми были проведены еще 26 опытов). Как видно из рис. 2, активность электрода практически не изменилась. Однако необходимо отметить, что катализатор из платино-палладиевого сплава (1 : 3) более устойчив в кислой среде, а в щелочной после проведения небольшого числа опытов теряет активность.

На электроде № 2 нами было проведено около 100 опытов в кислой среде, причем активность электрода-катализатора оставалась постоянной. После следующих 15 опытов, проведенных в щелочной среде, активность резко упала.

Институт химических наук  
Академии наук КазССР

Поступило  
16 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. В. Мэкстед, Катализ. Вопросы теории и методы исследования, стр. 100—151 (1955). <sup>2</sup> Е. В. Махтед, G. T. Ball, J. Chem. Soc., 1953, October, 3153. <sup>3</sup> Е. В. Махтед, G. T. Ball, J. Chem. Soc., 1953, May, 1509. <sup>4</sup> Е. В. Махтед, K. L. Мооп, E. Overgag, Discussion of the Faraday Soc., 8, 135, 1950. <sup>5</sup> Г. М. Хомченко, Г. Д. Вовченко, Вестн. МГУ, 5, № 8, 115 (1953). <sup>6</sup> Т. Калиш, Р. Бурштейн, ДАН, 88, 813 (1953). <sup>7</sup> П. П. Твердовский, А. И. Стеценко, ДАН, 86, № 5, 997 (1952). <sup>8</sup> А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, ДАН, 2, 173 (1934).

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, В. П. АЛАНИЯ и Л. И. ПОЛТАВЦЕВА

### НИТРОВАНИЕ ИЗОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Нитрованием парафиновых углеводородов в присутствии таких активаторов, как галоиды, занимался ряд авторов.

Бахман с сотр. <sup>(1)</sup> проводили парофазное нитрование пропана в присутствии галогенных активаторов и показали, что прибавление брома к реакционной смеси (в случае нитрования пропана азотной кислотой) эффективно

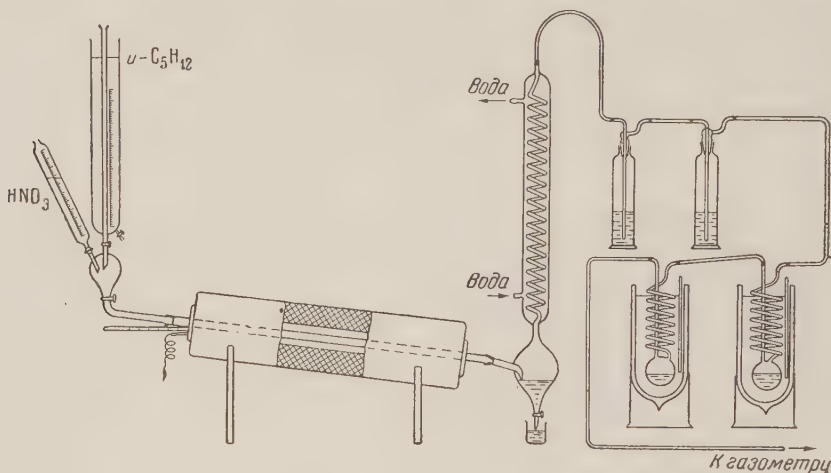


Рис. 1. Аппарат для нитрования изопентана

действует на конверсию и выход нитропарафинов. А. В. Топчиев и В. П. Алания <sup>(2)</sup> сообщали об активном влиянии хлора на процесс нитрования метана. В более поздних работах Бахман с сотр. <sup>(3)</sup> изучали влияние хлора на скорость и выходы реакции нитрования в паровой фазе.

Целью данной работы было исследование влияния на реакцию нитрования изопентана азотной кислотой хлора, который может образовываться в зоне реакции в случае присутствия там четыреххлористого углерода. Хотя в опубликованной литературе нет указаний на нитрование парафиновых углеводородов в присутствии галоидопроизводных, мы полагаем, что такие исследования могут быть интересны.

Первоначально была исследована реакция нитрования изопентана 67% азотной кислотой в паровой фазе при соотношении изопентан : азотная кислота 1,5 : 1 в кварцевом реакторе диаметром 20 мм, длиной 800 мм, помещенном в электрическую печь (рис. 1), в интервале температур 175—325° — для выбора оптимальной температуры реакции. Полученные жидкие продукты отмывались до нейтральной реакции, сушились и разгонялись на три фракции: I (до 30°) — непрореагировавший изопентан, II (30—95°) — продукты окисления и III (>95°).



Фракция, кипящая выше  $95^{\circ}$ , подвергалась в дальнейшем разделению под вакуумом 50 мм на ректификационной колонке. Для выделенных фракций определяли показатели преломления, удельный вес, молекулярный вес, качественную реакцию на группу  $\text{NO}_2$ , азот по Дюма. Результаты анализа показали, что полученная смесь нитропарафинов содержит значительное количество нитрометана, нитроэтана, нитропропанов, нитробутанов и нитропентанов, главным образом торичных и третичных. Результаты исследования реакции нитрования изопентана представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, максимальный выход фракции нитропарафинов наблюдается при температуре  $300^{\circ}$  и составляет 48,5% на прореагировавший изопентан. При этом выход фракций  $30-45^{\circ}$  составляет 21%. При рассмотрении рис. 3 видно, что в исследуемом интервале температур  $175-325^{\circ}$  выходы фракций нитрометана, нитропропанов и нитробутанов уменьшаются, проходя через не резко выраженный максимум при  $300^{\circ}$ . Оптимальный выход нитропентанов 17% (на прореагировавший изопентан) наблюдается при температуре  $300^{\circ}$ . Выход нитроэтана с повышением температуры от  $175$  до  $325^{\circ}$  падает с 3,1 до 0,3%.

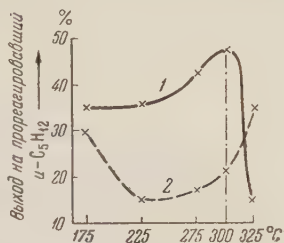


Рис. 2. Кривые зависимости выхода фракции выше  $95^{\circ}$  (нитропарафины) (1) и фракции  $30-95^{\circ}$  (2) от температуры

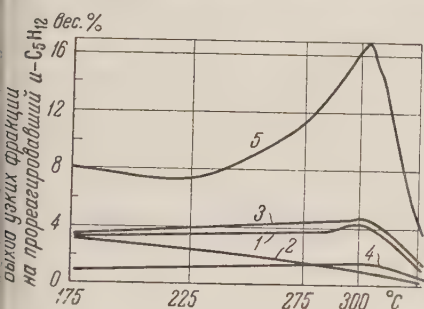


Рис. 3. Кривые зависимости выхода фракций отдельных нитропарафинов от температуры реакции. 1 — нитрометан, 2 — нитроэтан, 3 — нитропропан, 4 — нитробутаны, 5 — нитропентаны

нию с 48% в реакции без  $\text{CCl}_4$ . Одновременно увеличивается выход нитропарафинов с меньшим молекулярным весом, чем исходный углеводород. Влияние  $\text{CCl}_4$ , очевидно, сказывается на увеличении деструктивного распада углеводорода.

Поступило  
20 XII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. B. Bachman, I. V. Hewett, A. G. Milliven, Org. Chem., 17, № 7, 8 (1952). <sup>2</sup> А. В. Топчиев, В. П. Алания, ДАН, № 2 (1949). <sup>3</sup> G. B. Bachman, M. T. Atwood, M. Pollack, Org. Chem., 19, № 3, 312 (1954).

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ, О. Н. КАРПУХИН и В. Я. ШЛЯПИНТОХ

# ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В РЕАКЦИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 X 1958)

В настоящем сообщении изложены результаты опытов, в которых обнаружена чрезвычайно слабая люминесценция, возникающая в процессе распада ряда органических соединений в углеводородных растворителях.

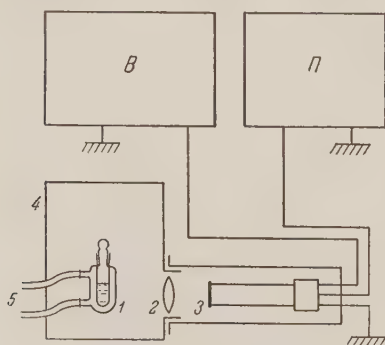


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — термостатированная кювета, 2 — линза, 3 — фотоумножитель ФЭУ-19, 4 — светонепроницаемая камера, 5 — к термостату, В — выпрямитель ВС-16, П — потенциометр ЭППВ-51

Схема установки, на которой регистрировалось свечение, изображена на рис. 1. В светонепроницаемой камере расположена стеклянная кювета, в которой проводится реакция. Кювета заключена в стеклянную термостатирующую рубашку, обогреваемую водой. Изображение кюветы проектируется на фотокатод фотоумножителя ФЭУ-19. Ток которого записывается электронным потенциометром ЭППВ-51 с высокочувствительным входом. Чувствительность регистрирующей системы при отношении сигнала к шуму 1 : 1 и полосе пропускания порядка 0,05 гц составляла  $2 \cdot 10^{-12}$  лм или  $\sim 10^4$  фотонов в секунду в области максимальной чувствительности фотоумножителя (400 мμ).

В работе проводился термический распад гидроперекисей тетралина, 2,7-диметилоктана, изопропилбензола, перекиси бензоила, изобутиронитрила. Гидроперекиси тетралина, изопропилбензола и 2,7-диметилоктана готовились окислением соответствующих углеводородов, и их распад проводился непосредственно в оксидате. Перекись бензоила и изобутиронитрил перекристаллизовывались соответственно из метилового и этилового спиртов. В качестве растворителя во всех реакциях использовался хлорбензол, очищавшийся стандартным методом (см. (1)).

Условия, в которых проводились реакции, приведены в табл. 1.

Таблица 1

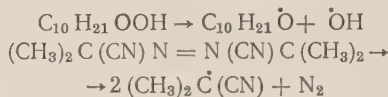
Вещество	Интервал температур, °С	Растворитель	Концентрация, мол/л	A, ккал/моль	E, ккал/моль
Гидроперекись тетралина	57—97	Оксидат	1,3	$26,5 \pm 1,5$	$24-24,4$
Перекись бензоила	47—84	Хлорбензол	0,10	$31,9 \pm 1,0$	$27-33^{(3)}$
Изобутиронитрил	35—97	Хлорбензол	0,12	—	—
Гидроперекись изопропилбензола	72—96	Оксидат	0,31	—	—
Гидроперекись 2,7-диметилоктана	73—84	Оксидат	0,26	$29,3 \pm 1,0$	—

Опыты показали, что интенсивность свечения увеличивается с повышением температуры (см. рис. 2). В случае гидроперекисей 2,7-диметилгексана и тетралина и перекиси бензоила свечение было достаточно интенсивным, чтобы можно было снять его температурную зависимость. Из рис. 3 видно, что для всех трех веществ хорошо выполняется закон  $I \sim \exp(-A/RT)$ . Значения температурных коэффициентов  $A$  приведены в табл. 1.

При данной температуре интенсивность не меняется в течение многих часов; однако для каждого вещества имеется температурная граница, выше которой интенсивность перестает сохраняться во времени и уменьшается, следуя экспоненциальному закону. Например, в случае азоизобутиронитрила эта граница составляет  $80^\circ$ .

Наличие хемилюминесценции означает, что в ходе реакции имеются возбужденные частицы. Области спектральной чувствительности фотомножителя ФЭУ-19 (350—

600 мμ) соответствуют фотоны с энергией 80—45 ккал/моль. Возбуждаемая молекула должна получить это количество энергии в одном (или в нескольких — в случае ступенчатого возбуждения) элементарном процессе. Единственно возможными процессами, приводящими к возбуждению, являются во взятых нами химических системах реакции рекомбинации радикалов, поскольку все исследованные нами вещества распадаются на радикалы, например:



и т. д.

Рекомбинация радикалов идет обычно с выделением энергии порядка нескольких десятков килокалорий на моль. Эта энергия может перейти в энергию возбуждения молекулы, образовавшейся при рекомбинации радикалов, либо пойти на возбуждение третьей частицы, либо рассеяться в тепло.

В стационарных условиях скорость образования радикалов равна скорости их гибели (рекомбинации):

$$\omega_{\text{обр}} = \omega_{\text{рекомб.}}$$

Скорость образования радикалов пропорциональна скорости распада исходного вещества

$$\omega_{\text{обр}} \sim \omega_{\text{расп.}}$$

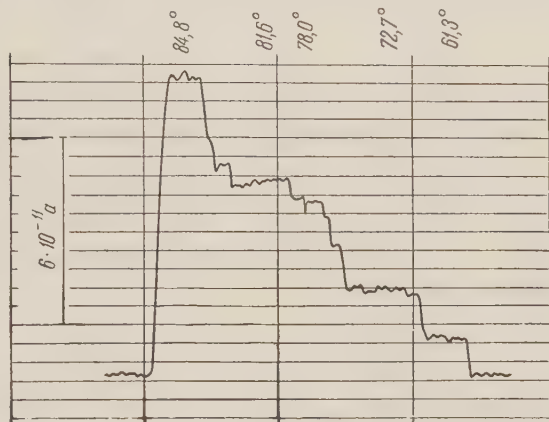


Рис. 2. Изменение интенсивности свечения (фототока фотомножителя) с температурой при распаде гидроперекиси тетралина

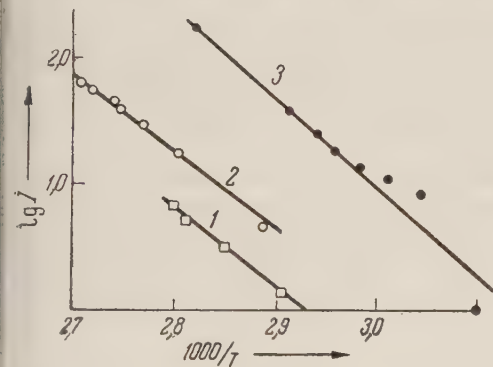


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности свечения. 1 — гидроперекись 2,7-диметилгексана; 2 — гидроперекись тетралина; 3 — перекись бензоила



С другой стороны, скорость образования возбужденных частиц и их число пропорциональны скорости рекомбинации

$$N_{\text{возб}} \sim \omega_{\text{рекомб.}}$$

Поэтому интенсивность хемилюминесценции, пропорциональная числу возбужденных частиц, оказывается пропорциональной скорости распада исходного вещества:

$$I \sim N_{\text{возб}} \sim \omega_{\text{расп.}}$$

Известно, что кинетика распада изучавшихся нами веществ удовлетворительно описывается уравнением первого порядка <sup>(3)</sup>:

$$\omega_{\text{расп}} = \frac{dC}{dt} = kC = kC_0 e^{-kt},$$

где  $C_0$  и  $C$  — начальная и текущая концентрации вещества;  $k$  — константа скорости, имеющая вид

$$k = ae^{-E/RT},$$

( $a$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации распада).

Таким образом, для интенсивности получается следующая зависимость от времени и температуры:

$$I \sim e^{-E/RT} e^{-kt}.$$

Эта зависимость хорошо выполняется в большинстве исследованных нами реакций.

Постоянство интенсивности во времени в случае умеренных температур обеспечивается малой величиной константы скорости  $k$  (например, для гидроперекиси тетралина при  $97^\circ$   $k = 8,8 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>), в то время как при повышенной температуре интенсивность должна падать по закону  $I \sim e^{-kt}$ .

Температурная зависимость интенсивности должна определяться фактором  $e^{-E/RT}$ . Действительно, полученные нами температурные коэффициенты (см. табл. 1) совпадают с энергиями активации распада соответствующих веществ. Таким образом, общая схема явления, приведенная выше, объясняет наши экспериментальные данные.

В большинстве работ, посвященных хемилюминесценции в растворах исследовались системы, в которые вместе с реагентами специально добавлялось какое-либо вещество, способное легко возбуждаться за счет химической энергии реакции (например, люминол). Интенсивность свечения, как правило, изменялась симбатно скорости реакции, однако оно характеризовало в основном добавляемое вещество, а не свойства реагирующей системы.

С нашей точки зрения, для изучения механизма химического превращения значительно больший интерес представляет хемилюминесценция самой исследуемой системы. К сожалению, в этой области применительно к реакциям в растворах сделано еще очень мало. Однако имеющиеся уже сейчас данные указывают на то, что свечение может наблюдаться в самых обычных реакциях, в которых участвуют сравнительно простые молекулы, при не высоких температурах. Хемилюминесценция в таких простых системах является, по-видимому, широко распространенным явлением, характерным для реакций различных классов.

Так, свечение в видимой области наблюдалось в реакции Гриньяра <sup>(4)</sup> и в процессах окисления ряда органических веществ <sup>(5)</sup>. Свечение в ультрафиолетовой области (200—240 м $\mu$ ) наблюдалось Одобером с сотр. <sup>(6)</sup> в таких реакциях, как нейтрализация сильных кислот сильными щелочами, гидратация и дегидратация хининсульфата, а также в ряде окислительно-восста-

овительных реакций: при автоокислении бисульфита, окислении органических веществ перманганатом, хромовой кислотой и бромом, анодном окислении Al, Mg, Ta, Si и др. Теплоты любого из перечисленных процессов составляют несколько десятков килокалорий на моль. Поэтому появление свечения в области 200—240 м $\mu$  (энергия 140—120 ккал моль) Одюбер объясняет ступенчатым механизмом возбуждения. В согласии с такой точкой зрения оказывается и малый выход свечения — порядка 1 фотона на  $10^{14}$ — $10^{15}$  актов реакции. По-видимому, можно ожидать, что во всех реакциях, проведенных Одюбером, существует также и первичная радиация, незарегистрированная им в виду того, что в то время еще не существовало чувствительных приемников длинноволнового излучения.

Выше отмечалось, что в наших опытах спектральная область свечения отвечает энергиям 45—80 ккал/моль. Поэтому можно полагать, что мы наблюдали свечение первично возбужденных частиц; соответственно и выход свечения в наших опытах оказался порядка 1 фотона на  $10^8$  актов реакции, т. е. значительно выше, чем в опытах Одюбера.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
20 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Я. Шляпнотх, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 783.  
Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 26, 417 (1957). <sup>2</sup> М. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75 (1950). <sup>3</sup> Wederind, Phys. Zs., 7, 805 (1906). <sup>4</sup> М. Trautz, Zs. Phys. Chem., 53, 1 (1905).  
R. Audubert, Trans. Farad. Soc., 35, 197 (1939).

Ю. Н. ДЕНИСОВ и Я. К. ТРОШИН

## ПУЛЬСИРУЮЩАЯ И СПИНОВАЯ ДЕТОНАЦИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В ТРУБАХ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 26 XI 1958)

Скудность наших сведений об истинной структуре детонационной волны все еще препятствует построению вполне законченной теории детонации. Имеющиеся теории или гипотетически предполагают наличие комплекса плоского ударного фронта и фронта химической реакции за ним <sup>(1)</sup> или же, обособливая одно- и многоголовую спиновую детонацию, ограничиваются рассмотрением изломов фронта волны <sup>(2, 3)</sup>, либо колебаний газа за этим фронтом <sup>(4, 5)</sup>.

Цель данной работы экспериментально изучить структуру газовой детонационной волны в трубах. Исследование велось методом фоторазвертки процесса по времени и «следовым» методом, подобным применявшемуся Махом для регистрации столкновений ударных волн <sup>(6)</sup>.

Следовой метод изучения детонационного процесса заключается в том, что фиксируется «след», оставляемый на внутренней поверхности сохранившейся детонационной трубы неоднородностями динамического давления в переднем фронте. Для этого стеклянная детонационная труба изнутри покрывается тонким слоем сажи, малая инерционность частиц которой позволяет фиксировать весьма быстрые изменения динамического давления. Большая оптическая плотность этих частиц позволяет либо фотографировать полученный след с увеличением при помощи проецирующего устройства на фотобумагу, на которой получается негативное изображение следового отпечатка, либо подвергать этот след непосредственным визуальным измерениям.

Известно, что структура детонации по виду фоторегистраций меняется от нормальной до спиновой в зависимости от изменения начального давления взрывчатой газовой смеси при ее неизменном составе и данном диаметре трубы <sup>(7)</sup>. Имея это в виду, мы исследовали детонацию при различных начальных давлениях  $p_0$  стехиометрических кислородных смесей водорода, метана и ацетилена. При атмосферном давлении в этих смесях обычно наблюдается нормальная детонация. Однако оказалось, что повышение разрешающей способности регистрирующей аппаратуры позволяет выявить на фоторазвертке такой детонационной волны характерные черты фоторегистрации спиновой детонации: полосатую структуру послесвечения и волнистую линию фронта. Следовым методом при этом регистрируются на стенке трубы ромбовидные отпечатки, свидетельствующие о пульсационных изменениях динамического давления в переднем фронте детонации при многоголовом спине большой частоты (рис. 1а). С уменьшением начального давления исходной смеси структура следовых отпечатков укрупняется\* (рис. 1 б) и на пределе детонации из ромбовидной скачком переходит в винтовой образный след одноголового спина (рис. 1 в).

\* Зельдовичем и Компанейцем теоретически тоже предполагалось увеличение числа голов спина с уменьшением времени химической реакции в волне при удалении от предела детонации <sup>(8)</sup>, стр. 169). Однако ими рассматривались изломы, не взаимодействующие друг с другом.



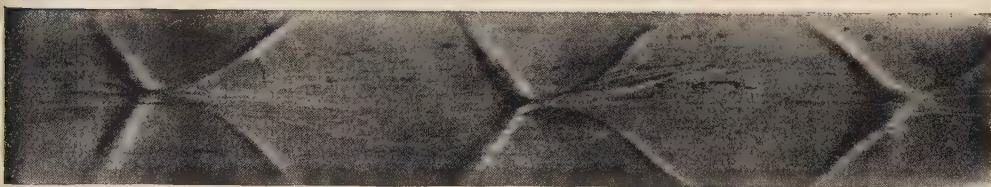


Рис. 1. Следовые отпечатки газовой детонации на части внутренней поверхности детонационной трубы. Смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . а —  $p_0 = 300$  мм рт. ст.;  $d = 16$  мм;  $7,5\times$ . Видны следы от периодических вспышек. б —  $p_0 = 130$  мм рт. ст.;  $d = 11$  мм;  $1,75\times$ . в —  $p_0 = 50$  мм рт. ст.;  $d = 13$  мм;  $1,75\times$ . Направление распространения детонации слева направо



новения, расходясь и затем вновь сталкиваясь. Лишь при одноголовом спине излом совершает вращательное и поступательное движение.

Кроме таких изломов при многоголовой спиновой детонации следовым методом регистрируются интенсивные возмущения — вспышки (см., например, рис. 1а), периодически и весьма быстро охватывающие передний фронт в промежутках

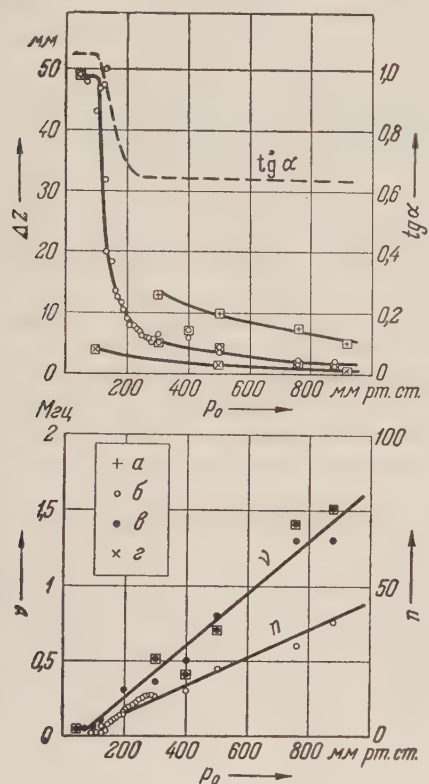


Рис. 2. Зависимости некоторых параметров детонационной волны от начального давления смесей для  $d = 16$  мм:  $a - \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ;  $b - 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ;  $c - 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (для величины  $\nu$ );  $e - 2\text{CH}_2 + 2,5\text{O}_2$ . В квадрат заключены точки, полученные методом фоторазвертки, без квадрата — следовым методом

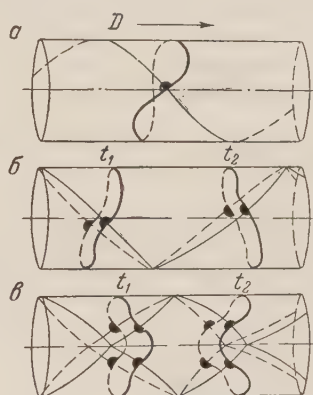


Рис. 3. Форма переднего фронта детонационных волн в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ :  $a$  — спиновой;  $b$  — пульсирующей с  $n = 1^*$ ;  $в$  — пульсирующей с  $n = 2$

На рис. 2 приводятся зависимости некоторых параметров детонационной волны от начального давления смеси. Масштаб пульсаций  $\Delta z$  — шаг волновой линии фронта на фоторазвертке, или длина диагонали ромбовидного следа вдоль образующей трубы, или шаг винтообразного следа при одноголовой спиновой детонации. Частота пульсаций  $\nu = D/\Delta z$ , где  $D$  — скорость детонации;  $n$  — число столкновений изломов (пульсаций) с контуром сечения детонационной трубы;  $\alpha$  — угол между образующей трубы и направлением движения излома.

Показанные на графиках кривые зависимостей проведены как непрерывные, однако не все точки кривых имеют место в действительности — шаг

\* Существование подобного вида волны детонации теоретически предполагалось Мангом (4), но для одноголового спина.



$\Delta z$  меняется скачкообразно при  $n = 1, 2, \dots$ . Соответственно дискретными являются и другие зависимости.

Форма переднего фронта (рис. 3) выявлена с помощью следового метода при регистрации им столкновения детонационной волны с заведомо плоским ударным фронтом. При этом получают извилистые линии столкновения, свидетельствующие о том, что передний фронт детонации не является плоским. Действительное искривление переднего фронта еще больше, чем регистрируемое, так как следует учесть, что выступающие и отстающие участки переднего фронта встречаются с плоским ударным фронтом в разное время.

Передний фронт одноголовой спиновой детонации (рис. 3а) сохраняется неизменным в системе координат, движущейся вместе с этим фронтом и изломом в нем вращательно и поступательно с постоянной скоростью спиновой детонации.

При многоголовой спиновой детонации передний фронт периодически изменяется в системе координат, движущейся поступательно со средней скоростью распространения детонационной волны — выпуклости в нем сменяются на вогнутости и наоборот (рис. 3 б, в).

Такой колебательный характер изменения формы фронта, а также периодичность столкновений изломов, распространяющихся по поверхности переднего фронта, и связанные с этим пульсации давления в местах столкновений изломов дают основания ввести подразделение газового детонационного процесса в трубах на пульсирующий и спиновой, причем к последнему типу мы относим лишь одноголовую спиновую детонацию.

Сопоставим характерные признаки этих двух типов детонационных волн:

	Спиновая детонация	Пульсирующая детонация
I. Форма переднего фронта детонации в системе координат, движущейся с ним	Сохраняется неизменной; контур фронта в пространстве напоминает лист Мебиуса малой ширины	Периодически изменяется: выпуклости фронта сменяются на вогнутости и наоборот
II. Характер движения переднего фронта	Поступательное и вращательное движение	Поступательное и колебательное движение
III. Число одновременных столкновений изломов (пульсаций) по контуру переднего фронта	0	$n = 1, 2, \dots$
IV. Число изломов переднего фронта	1	$2n$

Процесс пульсирующей детонации является трехмерным и механизм его распространения далек от примитивной одномерной гипотезы Иосифа Беккера<sup>(8)</sup>, согласно которой одноголовый спин якобы есть процесс прерывного распространения детонационной волны.

В результате изложенной работы следует сделать вывод о периодичности локализации химической реакции в отдельных участках фронта детонационной волны. Ведущую роль при этом играет излом переднего фронта волны. Этот элемент структуры волны пульсирующей детонации на предельном ее распространения выделяется в «чистом» виде и самостоятельно существует при спиновом детонационном процессе\*.

Следует также считать экспериментально установленным, что структура волны газовой детонации в трубах не является простым комплексом плоского ударного фронта и фронта химической реакции — комплексом, лежащим в основе современной гидродинамической теории детонации<sup>(1,3)</sup>. Комплекс

\* При этом винтовой след излома, в свою очередь, имеет внутри периодические неоднородности (см. рис. 1в), свидетельствующие о наличии тонкой структуры спиновой детонации.

тот, как теперь показано Щелкиным (<sup>9</sup>), является неустойчивым и, возможно, поэтому имеет место локализация химической реакции в отдельных участках фронта детонационной волны.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР проф. К. И. Щелкину за обсуждение работы и ценные замечания.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
15 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. Б. Зельдович, К теории распространения детонации в газообразных системах, ЖЭТФ, **10**, 542 (1940). <sup>2</sup> К. И. Щелкин, Быстрое горение и спиновая детонация газов, Военное издательство СССР, 1949. <sup>3</sup> Я. Б. Зельдович, А. С. Команец, Теория детонации, М., 1955. <sup>4</sup> N. Manson, Propagation des detonations et des deflagrations dans les melanges gazeux, Paris, 1947. <sup>5</sup> J. A. Fay, J. Chem. Phys., **20**, № 6 (1952). <sup>6</sup> E. Mach, J. Sommer, Sitzungsberichte Akademie Wien, **75**, I (1877). <sup>7</sup> Я. К. Трошин, К. И. Щелкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 142 (1957), В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИЛ, 1952. <sup>8</sup> К. И. Щелкин, ЖЭТФ, **36**, 00 (1959).

С. С. КАБАЛКИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ И $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 31 X 1958)

Экспериментально установлено (<sup>1, 2</sup>), что нормальные парафины в истинно кристаллическом состоянии могут иметь два типа подъячеек: ромбическую ( $R$ ) и триклинную ( $T$ ). При обычных условиях четные парафины от  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  до  $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$  имеют подъячейку  $T$ , нечетные — подъячейку  $R$  и четные от  $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  до  $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$  — подъячейку  $R$ .

Геометрический анализ упаковки молекул парафина в слои и укладка слоев рассмотрены А. И. Китайгородским (<sup>3</sup>). Нормальные парафины образуют фазовые разновидности в твердом состоянии. Так, при температурах, близких к точкам плавления  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  и  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$  имеют ромбическую подъячейку (<sup>4</sup>), при более низких температурах — подъячейку  $T$ .

Методами электронографии установлено (<sup>5</sup>), что в тонких пленках  $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$  и  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$  также имеют подъячейку  $R$ . Можно предположить, что существуют условия, при которых четные парафины от  $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  и выше и другие имеют подъячейку  $T$ . При низкой температуре такого превращения не наблюдалось (<sup>4</sup>).

Настоящая работа посвящена выяснению влияния высокого давления на структуру  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ . Исследование проводилось при гидростатическом и квазигидростатическом давлениях в рентгеновской камере высокого давления (<sup>6, 7</sup>) (рис. 1); в ней предусмотрена возможность изменять давление жидкости манганиновым манометром (<sup>8</sup>) с точностью  $\pm 100 \text{ кг/см}^2$ .

Образец парафина диаметром 0,4—0,5 мм помещали в канал бериллиевого конуса. Давление (гидростатическое) на образец передавалось с помощью бензина через литевую прокладку толщиной 0,3—0,5 мм, которая служит для защиты образца от бензина.

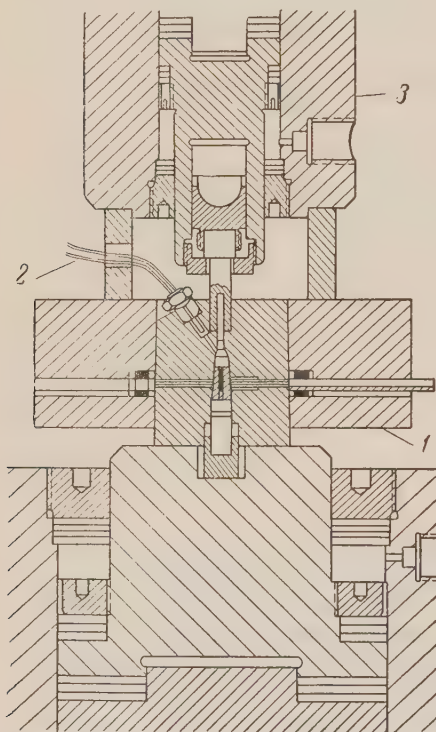


Рис. 1. Рентгеновская камера высокого давления (1), с манганиновым манометром (2) в мультипликаторе (3)



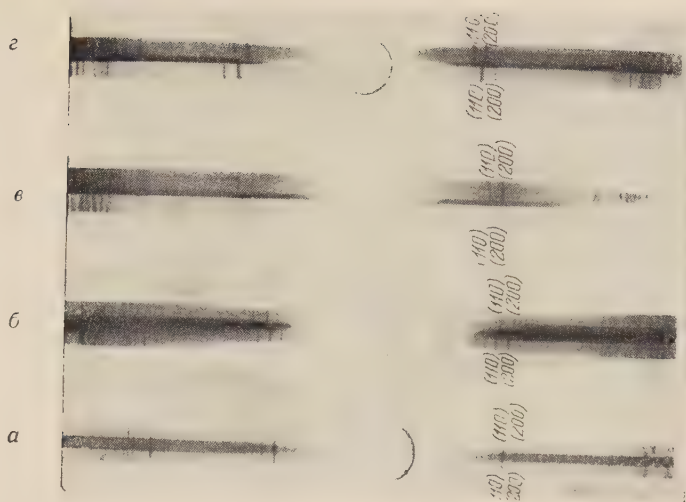


Рис. 2. Рентгенограммы  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ . а — при  $p = 1200$  кГ/см<sup>2</sup>, б — при  $p = 6000$  кГ/см<sup>2</sup>, в — при  $p = 10\,000$  кГ/см<sup>2</sup>, г — при  $p = 13\,500$  кГ/см<sup>2</sup>. Давление гидростатическое. Съемка на медном излучении

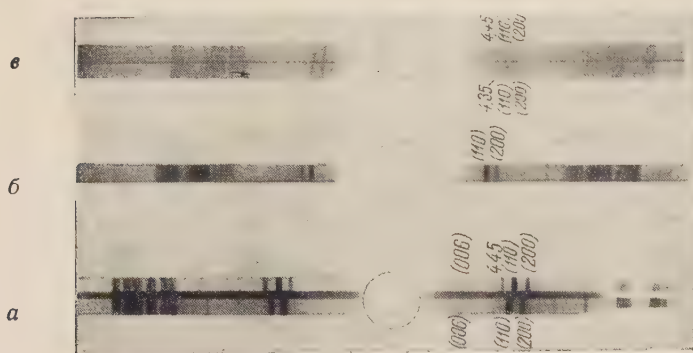


Рис. 4. Рентгенограммы  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  при высоком квазигидростатическом давлении. а —  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ , верхняя рентгенограмма при  $p = 7000$  кГ/см<sup>2</sup>, нижняя при  $p = 1$  кГ/см<sup>2</sup> (диаметр кассеты 80 мм), б —  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  при  $p = 1$  кГ/см<sup>2</sup>, диаметр кассеты 62,6 мм, в —  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ , верхняя рентгенограмма при  $p = 4500$  кГ/см<sup>2</sup>, нижняя при  $p = 9000$  кГ/см<sup>2</sup>, диаметр кассеты 62,6 мм.

Съемка на медном излучении с никелевым фильтром



На рис. 2 приведены рентгенограммы  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ , полученные при различных гидростатических давлениях на медном излучении. Каждая пара рентгенограмм состоит из двух снимков: один получен под высоким давлением, второй при атмосферном. Снимки под высоким давлением содержат только линии (110) и (200)

$R$ -модификации (так же как снимки при атмосферном давлении), что позволяет определить  $a$  и  $b$ , соответствующие данному  $p$ . При расчете использован эффективный радиус камеры, определяемый для каждой рентгенограммы по снимку, полученному при атмосферном давлении.

В табл. 1 приведены значения  $a$ ,  $b$  и  $ab$  для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  при разных  $p$ .

Сравнение показывает, что значение  $ab$ , соответствующее абсолютному нулю, можно получить путемжатия вещества при комнатной температуре давлением 3500—4000 кГ/см<sup>2</sup>.

Согласно рис. 4 для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  параметр  $c$  при высоких давлениях не меняется (с точностью  $\pm 0,03$  Å), и, следовательно, сжимаемость в направлении цепи молекулы ничтожна по сравнению со сжимаемостью в перпендикулярных к ней направлениях. Результат совпадает с данными Мюллера (10) для  $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$  и  $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$ , исследовавшего их сжимаемость до давлений 1500 кГ/см<sup>2</sup>, а также с результатами исследования термического расширения нормальных парафинов (11).

Полученные данные позволяют с достаточным приближением принять для объема ячейки парафина выражение  $V = \text{const} \cdot ab$  (в функции давления).

На рис. 3 изображена зависимость  $V(p)$  для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  (по оси ординат отложены значения  $ab$ ). Она представляется в виде двух прямых с различными углами наклона к осям, что указывает на изменение коэффициента сжимаемости при высоких давлениях.

рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  от давления. Овалами обведены данные для  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$

ых с различными углами наклона к осям, что указывает на изменение коэффициента сжимаемости при высоких давлениях.

В табл. 2 приведены коэффициенты линейной сжимаемости  $\frac{1}{p} \frac{\Delta a}{a}$  и  $\frac{\Delta b}{b}$  для разных  $p$ . Из таблицы следует, что для первой прямой (область давлений 1—7000 кГ/см<sup>2</sup>) значения коэффициентов сжимаемости значительно больше, чем для второй (область 7000—13500 кГ/см<sup>2</sup>). Так,

Таблица 1

Параметры подъячеек  $n\text{-H}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  при высоких давлениях

$p$ , кГ/см <sup>2</sup>	$a$ , Å	$b$ , Å	$ab$ , Å <sup>2</sup>	$p$ , кГ/см <sup>2</sup>	$a$ , Å	$b$ , Å	$ab$ , Å <sup>2</sup>
$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$				$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$			
1	7,44	4,95	36,83	8700	7,08	4,75	33,63
1250	7,36	4,89	35,99	9600	7,07	4,75	33,55
3000	7,29	4,86	35,43	10500	7,00	4,71	32,97
4200	7,21	4,81	34,68	13500	6,93	4,64	32,15
5600	7,14	4,77	34,06	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$			
5800	7,16	4,77	34,15	4900	7,15	4,79	34,25
5900	7,14	4,77	34,06	5700	7,13	4,78	34,08
6000	7,11	4,78	33,98	8700	7,10	4,75	33,72
6100	7,14	4,76	33,99	13600	6,95	4,64	32,28
7100	7,14	4,77	34,06				
7300	7,08	4,75	33,63				
8200	7,14	4,77	34,06				

Для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  при  $T = 77^\circ \text{K}$ :  $a = 7,19 \text{ Å}$ ,  $b = 4,91 \text{ Å}$ ,  $ab = 35,50 \text{ Å}^2$ (<sup>4</sup>); при  $T = 0^\circ \text{K}$  (результат экстраполяции):  $a = 7,20 \text{ Å}$ ,  $b = 4,86 \text{ Å}$ ,  $ab = 34,99 \text{ Å}^2$ (<sup>4</sup>).

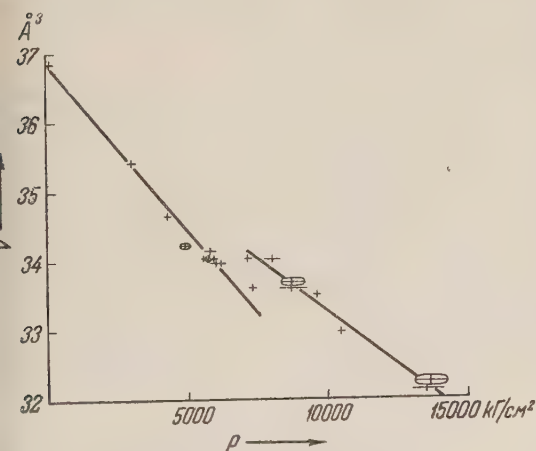


рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  от давления. Овалами обведены данные для  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$

ых с различными углами наклона к осям, что указывает на изменение коэффициента сжимаемости при высоких давлениях.

В табл. 2 приведены коэффициенты линейной сжимаемости  $\frac{1}{p} \frac{\Delta a}{a}$  и  $\frac{\Delta b}{b}$  для разных  $p$ . Из таблицы следует, что для первой прямой (область давлений 1—7000 кГ/см<sup>2</sup>) значения коэффициентов сжимаемости значительно больше, чем для второй (область 7000—13500 кГ/см<sup>2</sup>). Так,



$\frac{1}{p} \frac{\Delta a}{a} = (6,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ кг/см}^2$  для первой прямой и  $\frac{1}{p} \frac{\Delta a}{a} = (5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ кг/см}^2$  для второй. Полученные данные указывают, что при высоких давлениях в  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  отсутствует скачкообразное уменьшение объема, но имеет место скачок коэффициента сжимаемости, и, следовательно, при высоких давлениях в  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  нет перехода 1-го рода, но

Таблица 2

Линейные коэффициенты сжимаемости вдоль направлений  $a$  и  $b$  для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$

$p, \text{ кг/см}^2$	$\frac{1}{p} \frac{\Delta a}{a} \cdot 10^6, \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$	$\frac{1}{p} \frac{\Delta b}{b} \cdot 10^6, \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$	$p, \text{ кг/см}^2$	$\frac{1}{p} \frac{\Delta a}{a} \cdot 10^6, \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$	$\frac{1}{p} \frac{\Delta b}{b} \cdot 10^6, \frac{\text{см}^2}{\text{кг}}$
$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$			$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$		
3000	6,7	6,3	7100	5,7	5,1
4300	7,2	6,8	8200	4,9	4,5
5600	7,2	6,7	8700	5,6	4,8
5800	6,5	6,3	9600	5,3	4,5
5900	6,8	6,3	10450	5,6	4,6
6000	7,4	5,9	13500	5,1	4,7
6150	6,5	6,4	Средн.	$5,4 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,2$
7300	6,6	5,7	$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$		
Средн.	$6,8 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,3$	5000	7,8	6,7
			5800	7,2	6,1
			8700	5,2	4,7
			13600	4,8	4,6

есть переход 2-го рода. Отсутствие перехода 1-го рода подтверждается видом рентгенограмм при высоких давлениях, на которых отсутствуют дополнительные линии, соответствующие триклинной ячейке.

Таблица 3

Кратчайшие межмолекулярные расстояния Н—Н в парафине  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  при высоких давлениях (обозначения атомов см. (9))

	1 кг/см <sup>2</sup>	3000 кг/см <sup>2</sup>	6000 кг/см <sup>2</sup>
межмолекулярные расстояния, Å			
H <sub>1</sub> —H <sub>3</sub>	2,48	2,40	2,32
H <sub>1</sub> —H <sub>4</sub>	2,92	2,85	2,81
H <sub>2</sub> —H <sub>4</sub>	2,86	2,79	2,72
H <sub>2</sub> —H <sub>5</sub>	2,42	2,36	2,31

(выше имеет место фазовый переход). Таблица составлена на основании геометрического анализа с использованием следующих параметров: межатомные расстояния С—Н 1,13 Å, С—С 1,53 Å. Расстояние между соседними валентно не связанными атомами углерода в цепи 2,54 Å,  $\varphi_b = 41,2^\circ$ ,  $\varepsilon = 109^\circ 30'$ .

Вторая часть работы представляет собой исследование кристаллической структуры  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  при высоком квазигидростатическом давлении. В качестве среды, передающей давление, использовали литий. Исследование проводилось в тех же рентгеновских камерах (без манганина

вого манометра). Полученные рентгенограммы (см. рис. 4) однозначно указывают на наличие обратимого изменения кристаллических структур  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  под высоким давлением. Об этом говорят две новые линии ( $d = 4,35 \text{ \AA}$  и  $d = 2,50 \text{ \AA}$ ), появляющиеся под высоким давлением и исчезающие при снятии высокого давления.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния наиболее сильных отражений  $R$ - и  $T$ -подъёчек

Модификация	$P$ , кг/см <sup>2</sup>	Межплоскостные расстояния, $\text{\AA}$					
$T$ -подъёчка $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$	1	4,54		3,79	3,58		2,58
$R$ -подъёчка $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$	1		4,12	3,73		2,97	2,48
$n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$	7000	4,35	3,96	3,56		2,87	2,41
$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$	9000	4,35	3,92	3,51		2,83	2,38
$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$	4500	4,45	4,02	3,61		2,92	2,43

В табл. 4 приводятся межплоскостные расстояния для  $n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$  и  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  при атмосферном давлении и для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  при высоких давлениях. Из таблицы следует, что полученные при высоком квазигидростатическом давлении (7000 — 10 000 кг/см<sup>2</sup>) рентгенограммы  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$  соответствуют двухфазным системам  $R + T$ , они содержат одновременно линии  $R$ - и  $T$ -подъёчек (давление оценивалось с помощью зависимости  $V(p)$ , рис. 3, для «ромбической» модификации). Действительно, если, например для  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  принять сжимаемость решетки 4% ( $p = 7000 \text{ кг/см}^2$ ), то, умножая на соответствующий коэффициент, получим при атмосферном давлении  $d_1 = 4,53 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 4,12 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 3,71 \text{ \AA}$ ,  $d_4 = 2,99 \text{ \AA}$ ,  $d_5 = 2,51 \text{ \AA}$ . Следовательно, при высоких давлениях наблюдается, наряду с ромбической модификацией, появление триклинной. Аналогичную картину наблюдали А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх<sup>(13)</sup> для политена при атмосферном давлении. Таким образом, очевидно, что гидростатическое и квазигидростатическое давление оказывают различное влияние на структуры  $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$  и  $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ : под действием гидростатического давления происходит переход 2-го рода, под действием квазигидростатического — переход 1-го рода. Возможно следующее объяснение: в случае квазигидростатического давления силы сдвига смещают плоскости молекул относительно друг друга и превращают прямой слой в косой.

В заключение считаю своим долгом поблагодарить проф. Л. Ф. Верещагина и проф. А. И. Китайгородского за интерес к работе и обсуждение результатов, а также Л. В. Федину за помощь при обработке результатов.

Институт физики высоких давлений  
Академии наук СССР

Поступило  
25 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. W. Bunn, Trans. Farad. Soc., 35, 482 (1939). <sup>2</sup> A. Müller, K. Lonsdale, Acta Cryst., 1, 129 (1948). <sup>3</sup> А. И. Китайгородский, Кристаллография, 2, 456, 646 (1957). <sup>4</sup> A. Müller, Proc. Roy. Soc., 127, 417 (1930). <sup>5</sup> А. Н. Лобачев, Кристаллография, 3, 374 (1958). <sup>6</sup> Л. Ф. Верещагин, И. В. Брандт, ДАН, 108, № 3 (1956). <sup>7</sup> Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, ДАН, 113, № 4 (1957). <sup>8</sup> Б. С. Александров, Л. Ф. Верещагин, ЖТФ, 9, 843 (1939). <sup>9</sup> А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх, ДАН, 121, № 2 (1958). <sup>10</sup> A. Müller, Proc. Roy. Soc., 178, 227 (1941). <sup>11</sup> A. Müller, Proc. Roy. Soc., A138, 514 (1932). <sup>12</sup> A. R. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc., 34, 282 (1938). <sup>13</sup> А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх, ДАН, 121, 115 (1958).

П. В. КОЗЛОВ, В. А. КАБАНОВ и А. А. ФРОЛОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 12 VII 1958)

Изучение условий разрушения полимерных кристаллов и сферолитов и соотношения между процессами кристаллизации и ориентации, происходящими при деформации кристаллических полимеров ниже температуры их плавления (холодная вытяжка), представляет значительный интерес, так как явление холодной вытяжки широко используется для получения из этих материалов волокон и пленок.

Объектом такого изучения в настоящей работе служили пленки из полиэтилентерефталата. Выбор этого полимера был обусловлен тем, что его температуры стеклования ( $\sim 80^\circ$ ) и плавления ( $\sim 265^\circ$ ) лежат значительно выше комнатной. При комнатной температуре релаксационные процессы в полиэтилентерефталате весьма замедленны. Это дает возможность, начиная с комнатной температуры и постепенно повышая ее, выявить все промежуточные стадии процессов рекристаллизации и ориентации, протекающие при его растяжении.

Для исследования были использованы образцы двух различных степеней кристалличности, которые получались кристаллизацией аморфной пленки полиэтилентерефталата путем ее прогрева в течение 30 мин. в одном случае при  $115^\circ$  и в другом при  $150^\circ$ . Плотность первой группы образцов, определенная по методу градиентных труб <sup>(1)</sup>, равнялась  $1,358 \text{ г/см}^3$ , плотность второй группы образцов равнялась  $1,369 \text{ г/см}^3$  (плотность аморфной пленки  $1,313 \text{ г/см}^3$ ). После прогрева исходная прозрачная аморфная пленка мутнела и при рассматривании ее в поляризованном свете обнаруживала сферолитную структуру. Рентгеновская картина (рис. 1а) указывает на изотропное расположение кристаллов, возникших в пленке. Образцы таких пленок подвергались растяжению на приборе типа Поляни при разных температурах и с разными скоростями на 100% от первоначальной длины. На рис. 1б представлена рентгенограмма шеечной части образца, растянутого при комнатной температуре. Видно, что в процессе растяжения произошла аморфизация полимера. Лишь незначительное увеличение интенсивности диффузного гало в области экватора свидетельствует о некоторой ориентации цепей в аморфной структуре. Картина сферолитов в поляризованном свете также исчезла.

Представления о том, что растяжение кристаллических полимеров происходит через стадию механического «плавления» кристаллов, беспорядочно ориентированных по отношению к направлению внешнего механического поля, были развиты в ряде работ В. А. Каргина и Т. И. Соголовой <sup>(2,3)</sup>. Однако на объектах (полиэтилен, полиамиды, натуральный каучук), исследованных в этих работах, аморфизацию полимера как промежуточную стадию процесса деформации трудно обнаружить прямым структурным методом, так как их температуры стеклования лежат ниже температур, при которых производилось растяжение, и механическое разрушение кристаллов тогда же сопровождается рекристаллизацией. Температура стеклования



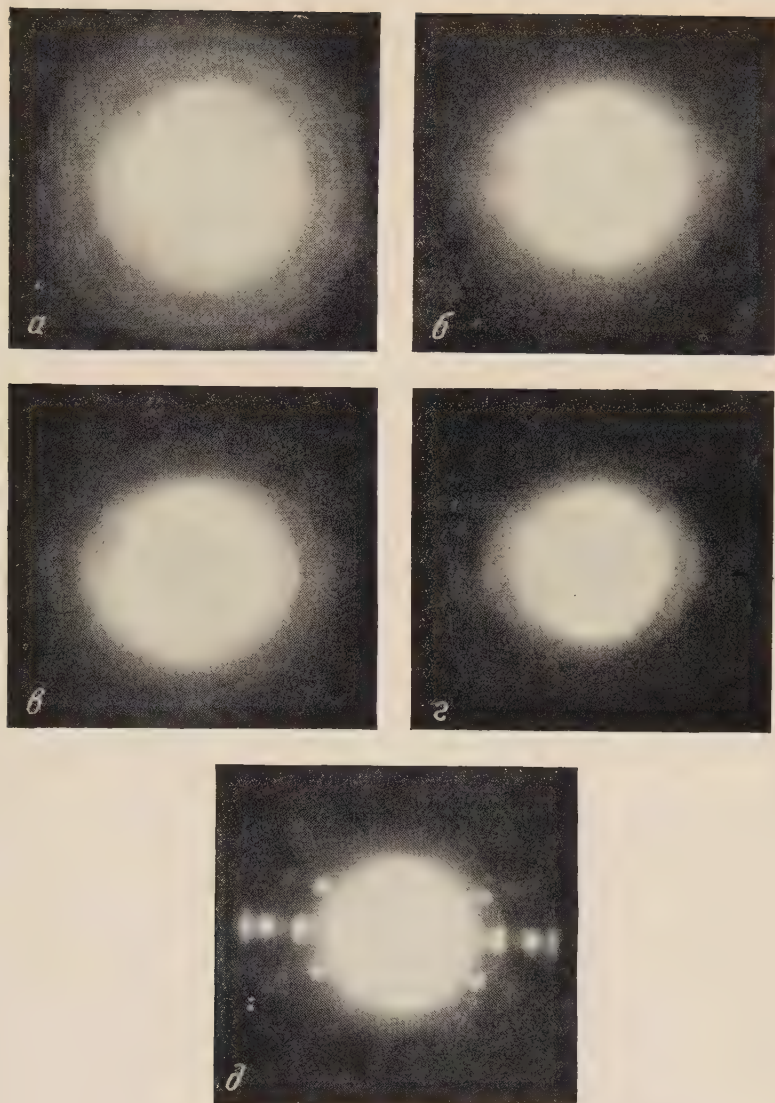


Рис. 1. Рентгенограммы закристаллизованной пленки полиэтилентерефталата: *a* — до растяжения; *б* — после растяжения при комнатной температуре; *в* — растянутой при 100° со скоростью 0,017 мм/сек; *г* — растянутой при 100° со скоростью 0,17 мм/сек; *д* — растянутой на холоду и затем прогретой выше температуры стеклования



полиэтилентерефталата лежит в интервале  $80-90^\circ$ , следовательно, скорость кристаллизации его при комнатных температурах практически равна нулю, т. е. разрушение кристаллов при этих температурах не может сопровождаться рекристаллизацией, и промежуточные структуры легко фиксируются в процессе растяжения.

При повышении температуры растяжения ориентация аморфного шеечного материала делается все более совершенной, однако эффект кристаллизации в шейке становится заметным лишь при достижении области температур стеклования, что находится в соответствии с данными для аморфных волокон из полиэтилентерефталата (4). При

растяжении кристаллических пленок выше температуры стеклования с повышением температуры все глубже успевают пройти процессы рекристаллизации. Характер соответствующих рентгенограмм, где на текстуру накладываются сплошные кольца, указывает, что наряду с образованием кристаллов, ориентированных в механическом поле, образуются и изотропно расположенные кристаллы (рис. 1 в). Об этом же свидетельствует помутнение пленки и появление сферолитов в шейчной части образцов. Количество изотропно расположенных кристаллов возрастает при повышении температуры, что характеризуется увеличением интенсивности сплошных колец на рентгенограммах. Количество образующихся сферолитов при этом также возрастает. Повышение скорости растяжения действует эквивалентно понижению температуры (рис. 1в, 1г), увеличивая ориентацию и уменьшая долю изотропно расположенных кристаллов. Это обусловлено тем, что с повышением температуры или с уменьшением скорости растяжения все большее число цепей или пачек цепей в единицу времени успевает под действием теплового движения выйти из-под влияния механического поля и образовать кристаллы, расположенные более или менее беспорядочно по отношению к механическому полю.

Для того чтобы получить кристаллы, строго ориентированные по отношению к механическому полю, аморфную пленку необходимо растянуть на холоду, а затем в растянутом состоянии прогреть выше температуры стеклования. В этом случае процесс кристаллизации не сопровождается непрерывным механическим разрушением структуры. Вместе с тем, цепи или относительно неупорядоченные пачки цепей предварительным растяжением уже ориентированы вдоль силового поля, т. е. структура заранее подготовлена к возникновению кристаллов с параллельной ориентацией кристаллографических осей. Сферолитов в этом случае не образуется. Пленка сохраняет прозрачность и после кристаллизации (рис. 1 д).

Была изучена также зависимость напряжения — деформация для закристаллизованных пленок из полиэтилентерефталата в широком интервале температур при скоростях растяжения, различающихся в 10 раз. Результаты одного из опытов представлены на рис. 2. Соответствующие кривые в области не слишком высоких температур имеют максимумы перенапряжения, указывающие на релаксационный характер процесса деформации. Аналогичные

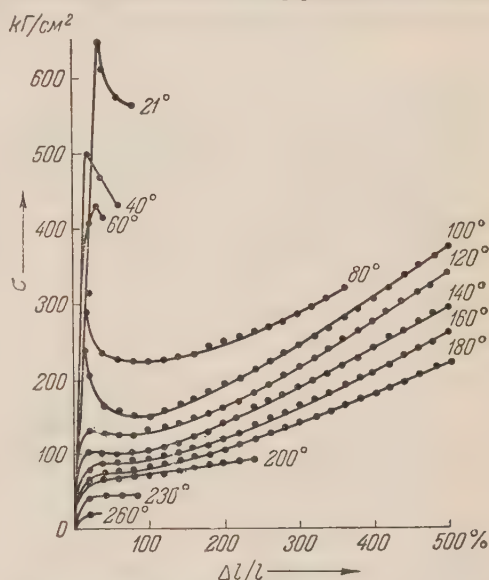


Рис. 2. Кривые растяжения пленок полиэтилентерефталата, закристаллизованных путем прогрева при  $115^\circ$  в течение 30 мин. Скорость растяжения 0,017 мм/сек



кривые деформация — напряжение получаются для аморфных полимерных стекол в области вынужденной эластичности, что подтверждает предположение Ю. С. Лазуркина (5) об общности молекулярного механизма деформации кристаллических полимеров и аморфных полимерных стекол. Это обстоятельство легко понять на основе представлений о пачечном строении полимеров, изложенных в работе В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского (6). Пачка полимерных цепей представляет собой образование, аналогичное рою в низкомолекулярной жидкости, но существующее значительно дольше в силу больших времен релаксации, характерных для полимеров. Структурно кристаллическая пачка отличается от аморфной

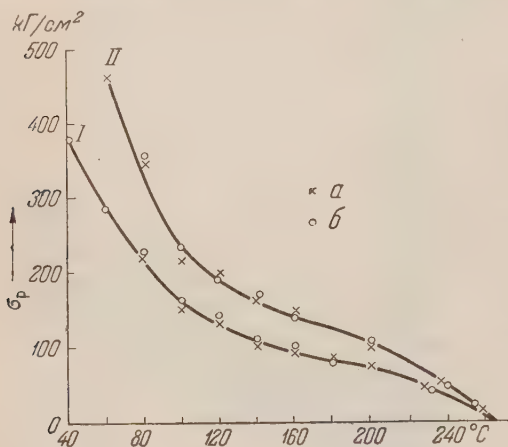


Рис. 3. Зависимость напряжений рекристаллизации  $\sigma_p$  от температуры. I — пленки, закристаллизованные при 115°, II — пленки, закристаллизованные при 150°. а — скорость растяжения 0,017 мм/сек, б — скорость растяжения 0,17 мм/сек

Неравновесный характер процессов растяжения, выражаемый кривыми деформация — напряжение на рис. 2, затрудняет оценку напряжений рекристаллизации. Однако если продолжить горизонтальные участки кривых растяжения до пересечения с осью ординат, то оказывается, что величины отрезков, отсекаемые на оси ординат, не зависят от скорости деформации, а связаны только со степенью кристалличности исходного образца (рис. 3). Это позволяет рассматривать их как напряжения рекристаллизации. Значения этих напряжений падают с повышением температуры, однако в области температур, соответствующих большим скоростям кристаллизации, это падение замедляется. Такое замедление наблюдалось в работах Г. Л. Слонимского и В. А. Ершовой (7) и одного из нас совместно с В. А. Каргиным и И. Ю. Марченко (8) для некоторых других кристаллизующихся полиэфиров, полиамидов и изотактического полистирола. Это явление можно объяснить, если учесть, что напряжение рекристаллизации зависит не только от температуры, но и от количества кристаллов, образующихся в единицу времени в единицу объема образца в процессе рекристаллизации, которое максимально в области температур, соответствующих максимальной скорости кристаллизации. Увеличение количества кристаллов, образующихся в единицу объема полимера в процессе растяжения, компенсирует температурное падение напряжения рекристаллизации.

Таким образом, в настоящей работе прямым структурным методом подтверждено, что процесс растяжения кристаллических полимеров проходит через стадию аморфизации образца. При использовании полимера с высокой температурой стеклования удалось отделить стадию аморфизации от стадии рекристаллизации.

только тем, что в кристаллической пачке наряду с параллельной ориентацией цепей, существует азимутальный порядок в расположении осей цепей и боковых групп. Степень упорядоченности внутри аморфной пачки может меняться в широких пределах, в ряде случаев приближаясь к таковой в кристаллической пачке. Деформацию полимера можно рассматривать как процесс выпрямления и перестройки пачек полимерных цепей по общему для аморфных и кристаллических полимеров механизму. Разница состоит лишь в том, что к энергии перестройки аморфной структуры в кристаллическом полимере прибавляется также теплота плавления полимерных кристаллов.

Из структурно-механических данных по изучению процессов, сопровождающих растяжение кристаллических пленок из полиэтилентерефталата (кристаллизация, ориентация, разрушение и возникновение сферолитов), можно сделать вывод о релаксационном характере этих процессов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность акад. В. А. Карпу за ценные советы в ходе работы и при ее обсуждении.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. V. Bouer, R. C. Spenser, R. M. Wiley, J. Polym. Sci., **21**, 249 (1946).  
В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН, **88**, 867 (1953). <sup>3</sup> В. А. Каргин,  
И. Соголова, ЖФХ, **27**, 1039, 1208, 1213, 1325 (1953). <sup>4</sup> В. О. Горбачева,  
В. Михайлов, Колл. журн., **20**, 38 (1958). <sup>5</sup> Ю. С. Лазуркин, Доктор-  
ская диссертация, М., 1954. <sup>6</sup> В. А. Каргин, А. И. Китайгородский,  
Л. Слонимский, Колл. журн., **19**, 131 (1957). <sup>7</sup> Г. Л. Слонимский,  
А. Ершова, Высокомол. соед., **1**, № 2 (1959). <sup>8</sup> В. А. Каргин, В. А. Ка-  
анов, И. Ю. Марченко, Высокомол. соед., **1**, № 1 (1959).

А. А. КУЛИЕВ и А. И. РОЗЛОВСКИЙ

## НОВАЯ МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ АДИАБАТИЧЕСКОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ХЛОРО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

(Представлено академиком Я. Б. Зельдовичем 21 XI 1958)

Воспламенение при адиабатическом сжатии осуществляется во многих практически важных процессах горения; его особенность состоит в исключении искажающего влияния стенок. Я. Т. Гершаником, Я. Б. Зельдовичем и А. И. Розловским <sup>(1)</sup> был предложен новый метод адиабатического сжатия горючих смесей быстрым газовым потоком. Исследуемая смесь, находящаяся в запаянной с одного конца стеклянной трубе при давлении, меньшем атмосферного, сжималась атмосферным воздухом, втекающим при быстром выдергивании пробки, закрывающей трубу. В этом методе конечное давление сжатия фиксировано при 1 ата; для его совершенствования предлагается простой прибор, в котором конечное давление можно произвольно варьировать до атмосферного.

Камеры сжатия (буферная колба) и воспламенения соединяются путем разрыва разделяющей их мембраны. Сжатие смеси происходит в трубе длиной 1,3 м и диаметром 18,3 мм, соединенной шлифом с буферной колбой объемом 10 л. Открытый конец трубы, находящийся в центре колбы, заканчивается раструбом, к срезу которого пришлифован ряд плоских диафрагм с отверстиями различных диаметров  $D$  (8—32 мм) в центре. На раструб с диафрагмой надевается тонкая резиновая оболочка, плотно обтягивающая раструб.

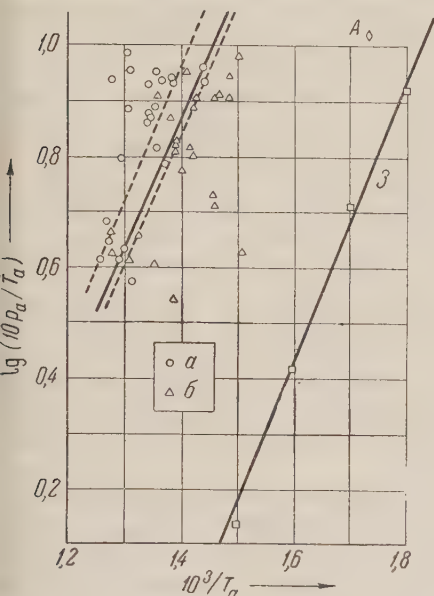
Колба и труба эвакуируются одновременно, затем подогретая до температуры  $T_0$  труба заполняется горючей смесью до давления  $p_0$ , и в колбу медленно впускается воздух. При давлении  $p_a$ , определяемом диаметром отверстия диафрагмы и числом одеваемых друг на друга оболочек, происходит разрыв последних и сжатие смеси в трубе. Проверка показывает, что заметного натекания газа из колбы в трубу не происходит.

Объектом исследования была избрана хлоро-водородная смесь. Ранее для нее был установлен механизм и хорошо с ним согласующиеся основные кинетические закономерности медленной реакции <sup>(2)</sup>. Вычисляемые на базе этих данных критические параметры самовоспламенения по абсолютным значениям близки к экспериментальным, однако вычисленная из последних эффективная энергия активации  $A = 22$  ккал/моль много меньше, чем для медленной реакции ( $A = 35$  ккал/моль). Установлено, что неразветвленный цепной механизм при гетерогенном иницировании активных центров не может быть согласован с фактом самовоспламенения этих смесей <sup>(3)</sup>. При нормальном горении хлоро-водородных смесей с избытком хлора, так же как и при медленном взаимодействии, кинетика реакции, не связанная с влиянием стенок, определяется равновесной диссоциацией хлора <sup>(4)</sup>. Целесообразно дополнить имеющиеся данные о механизме реакции путем изучения адиабатического воспламенения. Методика приготовления хлоро-водородных смесей описана в <sup>(4)</sup>. Опыты проводились со смесью 70%  $\text{Cl}_2 +$



30%  $H_2$ . Температура адиабатического сжатия  $T_a$  (по поводу изэнтропичности сжатия см. (1)) вычислялась по уравнению Пуассона.

В (1) отмечалось, что при быстром открывании трубы давление в ней может на короткое время превысить атмосферное, однако в этой установке связанные с таким «пересжатием» искажения не имели места. Не исключается, что при разрыве сокращающейся, сильно растянутой резиновой мембраны скорость натекания будет больше \*. С целью предотвращения воз-



ис. 1. Влияние конечного давления на критическую температуру воспламенения. — воспламенение; б — нет воспламенения; пунктирными прямыми ограничена область разброса экспериментальных данных

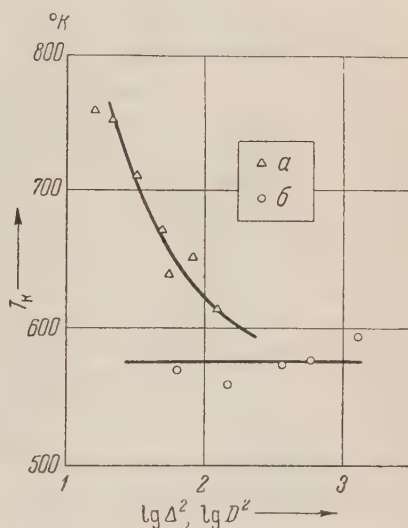


Рис. 2. Влияние условий втекания сжимающегося воздуха на критическую температуру воспламенения ( $p_0 = 91$  мм рт. ст.,  $p_a = 600$  мм рт. ст.), а — с торможением, б — без торможения

можности «пересжатия» мы первоначально тормозили натекание воздуха в трубу с тем, чтобы далее проверить влияние торможения. Для этого горловина трубы закрывалась резиновой пробкой с отверстием, в которое вставлялись стеклянные трубки длиной 12 мм различных диаметров  $\Delta$  (4,0—1,3 мм).

На рис. 1 представлены результаты изучения зависимости критической температуры воспламенения  $T_k$  от давления (конечного) при постоянном  $p_0 = 92$  мм рт. ст. и  $\Delta = 5,7$  мм в координатах  $\lg(p_a/T_a) - 1/T_a$ . Точки, соответствующие возникновению и отсутствию воспламенения, с удовлетворительной точностью разграничиваются критической прямой с температурным коэффициентом 2600, что совпадает с соответствующей величиной в опытах (6) по самовоспламенению этих смесей (2700).

На рис. 2 представлена зависимость  $T_k$  от  $\lg \Delta^2$  или (для опытов без торможения)  $\lg D^2$  при  $p_a = 600$  мм рт. ст. Изменение  $D$  практически не влияет на критические условия при сжатии незаторможенным потоком, следовательно, «пересжатие» и здесь не вносит искажений. В опытах с тормозящей трубкой  $T_k$  заметно понижается с ростом сечения трубки, приближаясь к значению  $T_k$  для незаторможенного потока. При торможении тепловые потери приводят к завышению кажущейся температуры воспламенения, с ростом  $\Delta$  сжатие приближается к адиабатическому.

\* Заметим, что возможность «пересжатия» имеется и в быстро работающих поршневых машинах, например в приборе, описанном в работе (6).

На рис. 3 представлена зависимость  $T_k(p_0)$  при  $p_a = 300$  мм рт. ст.  $\Delta = 5,7$  мм. Очевидно, при малых  $p_0$  также имеются отклонения от адиабатических условий сжатия, уменьшающиеся с ростом  $p_0$ , обусловленные перемешиванием сжимаемой смеси с втекающим воздухом, как это имел место и в (1).

Для сопоставления критических условий в нагретом сосуде и при адиабатическом сжатии мы пересчитали данные (6) к условиям наших опытов (рис. 1, кривая 3). Принималось, что для заданной  $T_k$  величина  $p_k$  уменьшается в 1,33 раза при переходе от смеси с 50%  $\text{Cl}_2$  к смеси с 70%  $\text{Cl}_2$ .

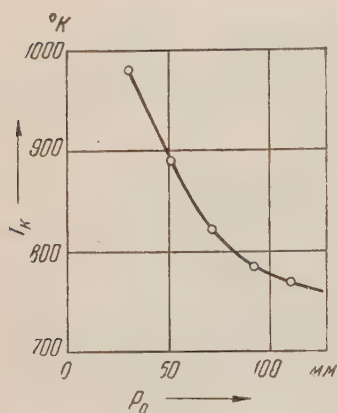


Рис. 3. Влияние начального давления на критическую температуру воспламенения

а влияние диаметра сосуда  $d$  описывается полученным в (2) уравнением  $p_k d^{1/2} = \text{const}$ . Если считать, что в опытах без торможения сжатие было адиабатическим,  $T_k$  при адиабатическом сжатии для  $p_a = 600$  мм рт. ст. выше, чем в нагретом сосуде, не более, чем на  $35^\circ$  (точка А на рис. 1).

Однако условия воспламенения (теплота отдачи) в обоих случаях неодинаковы. Для сопоставления критических температур воспламенения при адиабатическом сжатии  $T_a$  и в нагретом сосуде  $T_i$  необходимо вычислить абсолютные значения  $p_a(T_a)$ , как это сделано в теории (7), решение (8) такой возможности не дает.

Рассмотрим воспламенение в плоско-параллельном сосуде. Основываясь на принципе (8), будем искать стационарное распределение температуры вдоль координаты  $X$  при заданной температуре на стенках  $T_0$  и в оси сосуда  $T_a$ .

Обозначая  $\theta_a = RT_a^2/A$ ,  $(T_a - T)/\theta_a = \vartheta$ ,  $2x/d = y$  и преобразуя экспоненту по отношению  $T_a$ , приводим уравнение теплопроводности к виду

$$d^2 \vartheta / dy^2 = \delta_a e^{-\vartheta}, \quad (1)$$

где  $\delta_a = Qd^2 z_a e^{-A/RT_a} / 4\lambda_a \theta_a$ ;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $z$  — предэкспонента реакции;  $\lambda$  — теплопроводность; индекс  $a$  относится к температуре  $T_a$ .

Решением (1) будет

$$e^{\vartheta/2} = \text{ch}(y \sqrt{\delta_a/2}), \quad e^{\vartheta_0/2} = \text{ch} \sqrt{\delta_a/2}, \quad (2)$$

где  $\vartheta_0 = (T_a - T_0)/\theta_a$ . Поскольку  $\vartheta_0/2 \gg 1$ ,

$$e^{\vartheta_0/2} = (e^{\vartheta_0/2} + \ln 2) / 2 \approx \text{ch}(\vartheta_0/2 + \ln 2) \approx \text{ch} \vartheta_0/2, \quad (3)$$

$$\delta_a = \vartheta_0^2/2, \quad q d^2 z_a e^{-A/RT_a} / \lambda_a = 2(T_a - T_0)^2 / \theta_a.$$

Сопоставляя (3) с критическим условием самовоспламенения в нагретом сосуде и учитывая различие  $T_a$  и  $T_i$  только в экспоненте, находим

$$T_a - T_i = \theta \ln \frac{1}{\delta_i} \left( \frac{T_a - T_i}{\theta} \right)^2. \quad (4)$$

Принимаем, что отношение  $\delta_a/\delta_i$  мало зависит от формы сосуда; тогда для описания наших результатов надо считать в (4)  $\delta_i = 2$  (цилиндрический сосуд) (7). При  $T_0 = 388^\circ \text{K}$ ,  $p_a = 600$  мм рт. ст.,  $T_a = 576^\circ \text{K}$  для незаторможенного потока, эффективная  $A = 22,0$  ккал/моль,  $T_a - T_i = 69^\circ \text{K}$ .

е. вычисленная разность  $T_a - T_i$  даже немного больше экспериментальной.

Подтверждение этого приближенного решения, не учитывающего фактической нестационарности процесса, можно получить другим независимым приближенным методом. Пренебрегая распределением температур по сечению реактора и дополняя теорию <sup>(8)</sup> значением коэффициента теплоотдачи, вычисляемым в теории <sup>(7)</sup> для самовоспламенения, находим значение  $T_a$ , большее указанного на 28°. Сопоставление  $T_a$  и  $T_i$  доказывает, что в пространстве без стенок реакция не более затруднена, чем в нагретом сосуде, и концентрации активных центров с учетом возможных погрешностей расчетов и опытов близки между собой. Очевидно, что генерация активных центров при воспламенении в нагретом сосуде не определяется действием стенок. Вопросы о причинах аномалий воспламенения хлоро-водородных смесей и о механизме разветвления цепей пока остаются открытыми.

В заключение отметим, что изучение воспламенения при умеренных температурах путем сравнительно медленного адиабатического сжатия, по-видимому, предпочтительнее метода ударной трубы, получившего распространение уже после опубликования работы <sup>(1)</sup> и связанного с рядом осложнений, не выясненных до конца <sup>(9-14)</sup>. От недостатков ударных труб свободен также метод нагревания смеси в ударной волне, образуемой перед быстро летящей пулей <sup>(15)</sup>. Использование этого метода для изучения процессов воспламенения при  $T = 1300 - 1600^\circ \text{K}$  и соответствующих периодах индукции  $\tau$  порядка  $10^{-5} - 10^{-6}$  сек. может существенно дополнить данные исследования адиабатического воспламенения при умеренных температурах. Для иллюстрации сопоставим значения  $T_k$  и  $\tau$  для кислородных смесей  $\text{H}_2$  и  $\text{CS}_2$  из <sup>(1)</sup> и <sup>(15)</sup>. Вычисления дают разумные значения  $A = 15$  ккал/моль для  $\text{CS}_2$  и 20 для  $\text{H}_2$ , последняя сравнительно близка к приводимому в <sup>(16)</sup> значению  $A = 25$  ккал/моль. Зависимость  $\tau(T_k)$ , определенная в <sup>(14)</sup> для  $\text{H}_2$ , также отвечает  $A = 20$  ккал/моль, хотя абсолютные значения  $\tau$  здесь примерно в 20 раз меньше.

Институт физики и математики  
Академии наук АзербССР

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. Т. Гершаник, Я. Б. Зельдович, А. И. Розловский, ЖФХ, 4, 85 (1950). <sup>2</sup> А. И. Розловский, ЖФХ, 28, 51 (1954). <sup>3</sup> А. И. Розловский, ЖФХ, 29, 3 (1955). <sup>4</sup> А. И. Розловский, ЖФХ, 30, 2489, 2713 (1956). <sup>5</sup> Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952). <sup>6</sup> А. В. Загулин, ЖФХ, 4, 92 (1933). <sup>7</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 738 (1939); 32, 1182 (1958). <sup>8</sup> О. М. Тодес, ЖФХ, 13, 868 (1939). <sup>9</sup> W. C. Shepherd, III Symp. Combustion, 1949, p. 301. <sup>10</sup> J. A. Fay, IV Symp. Combustion, 1953, p. 501. <sup>11</sup> R. Loison, M. Giltairé, Mém. Artill. Franç., 28, 949 (1954). <sup>12</sup> M. Giltairé, Explosifs, 9 (1955). <sup>13</sup> J. A. Fay, E. Leikawa, J. Appl. Phys., 27, 261 (1956). <sup>14</sup> M. Steiner, W. E. Kaskan, V Symp. Combustion, 1955, p. 664. <sup>15</sup> Я. Б. Зельдович, И. Я. Шляпнотх, ДАН, 65, 871 (1949). И. Я. Шляпнотх, Диссертация, Инст. хим. физ. АН СССР, 1949. <sup>16</sup> В. А. Полторак, В. В. Воеводский, ЖФХ, 24, 299 (1950).



А. С. ЛАШКО

# О СТРУКТУРЕ ЖИДКОГО СПЛАВА AuSn

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 27 XI 1958)

При исследовании строения жидких металлических сплавов особый интерес представляет вопрос о влиянии межмолекулярного взаимодействия на характер ближнего порядка. В работах (1-3) методами рентгенографического анализа было показано, что для ряда жидких бинарных металличе-

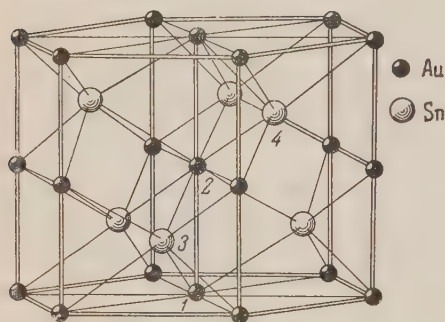


Рис. 1. Решетка AuSn

ских сплавов эвтектической концентрации (например, Bi — Sn, Bi — Pb, Sn — Pb, Sn — Zn) при температурах, близких к точке плавления, относительное расположение атомов отвечает статистике ближнего порядка каждого компонента. Для этих систем как в твердом, так и в жидком состоянии взаимодействие одноименных атомов сильнее, чем разноименных.

В данной работе исследовался жидкий сплав AuSn стехиометрического состава (50%), который в твердом состоянии образует интерметал-

лическое соединение со структурой никель-арсенидного типа (см. рис. 1). Качественные рентгенографические исследования были проведены ранее (5). В настоящей работе кривые интенсивности жидкого сплава AuSn получены в медном монохроматическом  $K\alpha$ -излучении от свободной поверхности образца, находившегося в вакуумной высокотемпературной рентгеновской камере. Температура образца превышала температуру плавления на 10—15°. Регистрация рассеянных рентгеновских лучей проводилась счетчиком типа МСТР-4.

Характерной особенностью кривой интенсивности жидкого сплава (см. рис. 2) является наличие двух максимумов на верхушке первого пика, положение которых определяется значениями

$$s_1 = 2,79 \text{ \AA}^{-1} \text{ и } s_2 = 2,40 \text{ \AA}^{-1}, \text{ где } s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta;$$

$\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей;  $2\vartheta$  — угол рассеяния.

Если предположить, что в жидком сплаве существует два типа упаковок атомов, наложение распределений интенсивности которых приводит к наблюдаемому расщеплению первого пика на кривой, то радиусы первых координационных сфер этих распределений можно вычислить из формулы (4)

$$R = \frac{7,7}{s_{\max}},$$

г. е.

$$R_1 = 7,7/2,79 = 2,76 \text{ \AA} \text{ и } R_2 = 7,7/2,40 = 3,20 \text{ \AA}.$$

В кристаллическом состоянии первые три координации характеризуются следующим распределением атомов. Ближайшими соседями атома Au являются 2 атома Au на расстоянии 2,75 Å и 6 атомов Sn на расстоянии 2,84 Å. Атом Sn имеет 6 ближайших атомов Sn на расстоянии 3,71 Å. Тот факт, что радиус координационной сферы  $R_1 = 2,76$  Å, вычисленный из кривой интенсивности жидкого сплава, и радиус  $r_1 = 2,75$  Å, рассчитанный из распределения атомов в кристаллической решетке, находятся в хорошем соответствии, может указывать на наличие в жидком сплаве упорядоченности, сходной с той, которая существует в кристаллическом состоянии. Радиус координационной сферы  $R_2 = 3,20$  Å, вычисленный по положению

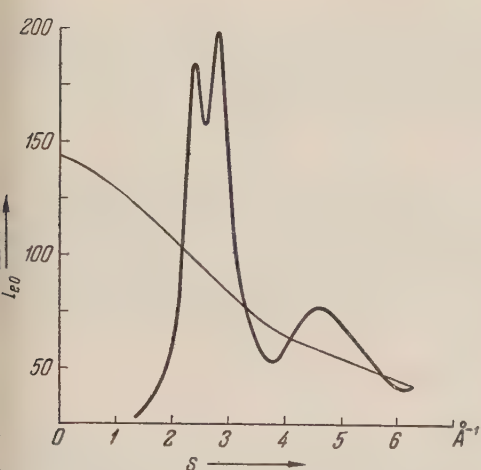


Рис. 2. Кривая распределения интенсивности для жидкого сплава AuSn

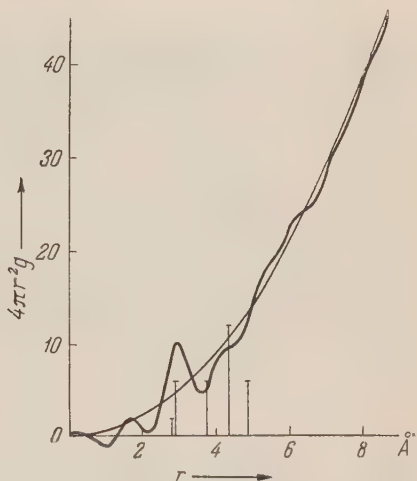


Рис. 3. Функция атомного распределения для сплава AuSn

максимума  $s = 2,40$  Å<sup>-1</sup> кривой интенсивности, находится в хорошем соответствии со средним радиусом координационной сферы  $r_c$  статистического распределения, если для расчета использовать значения радиусов первых трех координационных сфер кристаллического AuSn:

$$r_c = \frac{2,75 \cdot 2 + 2,84 \cdot 6 + 3,71 \cdot 6}{14} = 3,20 \text{ Å}.$$

Таким образом, наряду с упорядоченным распределением атомов, в жидком сплаве необходимо предположить существование статистического распределения. Координационные числа этих распределений можно определить из кривой атомного распределения. Кривая атомного распределения рассчитывалась из формулы (3)

$$4\pi r^2 \{n_1 K_1^2 \rho_1(1) + n_1 K_1 K_2 \rho_2(1) + n_2 K_2^2 \rho_2(2) + n_2 K_2 K_1 \rho_1(2)\} = \\ = 4\pi r^2 (n_1 K_1 + n_2 K_2)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{s_0} (i_e - 1) s \sin sr ds;$$

здесь  $i_e - 1 = (I_e - \sum n_i f_i^2) / \sum n_i f_i^2$ ;  $\rho_j(i)$  — радиальная функция распределения атомов  $j$ -го сорта относительно находящегося в начале координат атома  $i$ -го сорта;

$$K_i^2 = \left( \frac{f_i^2}{n_1 f_1^2 + n_2 f_2^2} \right)_{\text{ср}};$$

— средняя плотность атомов в образце;  $n_1, n_2$  — атомные доли и  $f_1, f_2$  — атомные факторы атомов первого и второго сорта соответственно;  $I_e$  — интенсивность рассеянных рентгеновских лучей в электронных единицах.

На кривой атомного распределения (см. рис. 3) хорошо выявляется максимум при 2,95 Å. Площадь под максимумом равна 8. Расчет координационных чисел производился по формулам:

а) для упорядоченного распределения

$$\frac{N_1}{N} \{K_1^2 Z_1(1) + K_2^2 Z_2(2) + 2 K_1 K_2 Z_2(1)\} = A;$$

б) для статистического распределения

$$\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 (K_1 + K_2)^2 Z = A;$$

здесь  $Z_1(1)$  — число атомов первого сорта в первой координационной сфере атома первого сорта и, соответственно,  $Z_2(2)$  для атома второго сорта;  $Z_2(1)$  — число атомов второго сорта в первой координационной сфере атома первого сорта;  $A$  — площадь под максимумом на кривой атомного распределения (рис. 3),  $Z$  — координационное число.

Если предположить, что половина атомов Au и Sn распределена статистически, а остальная часть атомов имеет такой же ближний порядок, как в кристаллическом AuSn, то координационное число статистического распределения будет равно 10. Положение максимума на кривой атомного распределения можно тогда определить как среднее из радиусов координационных сфер упорядоченного и статистического распределений

$$\frac{2,76 + 3,20}{2} = 2,98 \text{ Å}.$$

Это значение хорошо согласуется со значением 2,95 Å (рис. 3) экспериментальной кривой атомного распределения. Другие предположения о весах статистического и упорядоченного распределений атомов приводят к координационным числам, которые больше 12 или меньше 10. Поэтому можно думать, что доля атомов, распределенных в жидком сплаве статистически, может лишь немного превышать половину.

Из приведенных выше данных следует, что при плавлении сплава AuSn полного перемешивания атомов не происходит. Около половины атомов вблизи температуры плавления сохраняют ближний порядок такого типа, как и в кристаллическом состоянии. А именно, в первых двух координационных сферах атома Au находится 2 атома Au и 6 атомов Sn. Наряду с упорядоченным распределением атомов в жидком сплаве около половины атомов имеют статистическое распределение с координационным числом 10. При повышении температуры доля атомов со статистическим распределением увеличивается за счет уменьшения числа атомов упорядоченных областей.

Институт металлофизики  
Академии наук УССР

Поступило  
22 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Данилов, И. В. Радченко, ЖЭТФ, 7, 1158 (1937). <sup>2</sup> А. С. Лашко, Допов. АН УРСР, № 1, 30 (1957). <sup>3</sup> А. С. Лашко, Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, № 8, 182 (1957). <sup>4</sup> G. Voigtlaender-Tetzner, Z. f. Phys., 150, 215 (1958). <sup>5</sup> H. Hendus, Zs. Naturforsch., 2a, 505 (1947).



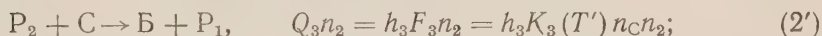
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. ЛОВАЧЕВ

ТЕОРИЯ ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ  
С ДВУМЯ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ И РАЗЛИЧНЫМИ  
КОЭФФИЦИЕНТАМИ ИХ ДИФФУЗИИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 XI 1958)

Схема реакции, в которой А и Б — исходные вещества, С — продукт реакции,  $P_1$  и  $P_2$  — активные центры, принята в виде:



Обозначения, размерности и условия к записанным справа выражениям для скоростей выделения или поглощения тепла сходны с приведенными в предыдущей статье<sup>(1)</sup>, в которой были получены соотношения для определения скорости распространения пламени в системе с двумя активными центрами при одинаковых коэффициентах их диффузии. Эта задача была решена путем сведения ее к решению с упрощенной схемой цепной реакции с активным центром одного вида<sup>(2)</sup>. Решение задачи настоящей статьи будет получено другим методом.

Система уравнений для стационарного ламинарного плоского пламени при принятых условиях и схеме реакции состоит из трех уравнений:

$$\lambda p p' - B c p + Q_1 n_1 + Q_2 n_2 + Q_3 n_2 + Q_4 n_1 + X n_1^2 + \Phi = 0, \quad (5)$$

$$D_1 p^2 n_1'' - p n_1' (B - D_1 p') + F_2 n_2 + F_3 n_2 - F_1 n_1 - F_4 n_1 + R - W n_1^2 = 0, \quad (6)$$

$$D_2 p^2 n_2'' - p n_2' (B - D_2 p') + F_1 n_1 + F_4 n_1 - F_2 n_2 - F_3 n_2 = 0, \quad (7)$$

где  $B = u p$ ;  $D_1 = \rho D_{P_1}$ ;  $D_2 = \rho D_{P_2}$ ;  $u$  — скорость потока;  $D_{P_1}$  и  $D_{P_2}$  — коэффициенты диффузии  $P_1$  и  $P_2$ , а обозначения, размерности и условия к уравнениям и остальным величинам и функциям сходны с приведенными в<sup>(1)</sup>.

Учет скоростей квадратичного обрыва цепей, идущих через тройные столкновения, значительно осложняя конечные результаты, не приводят к заметному изменению величины теоретической скорости распространения пламени. Поэтому при выводах сначала будет принято, что  $W = 0$ . В дальнейшем будет показано, как вычислять скорость распространения пламени с учетом скорости квадратичного обрыва цепей, используя для этого полученные ранее приближенные соотношения.

Полагая сначала  $W = 0$ , концентрации активных центров при  $T = T_r$  ( $p = p_m$ ), в соответствии с (2), запишем на основании (6) и (7) в виде

$$n_{1m} = t_1 + (R_m + G_{2m}n_{2m} - G_{1m}n_{1m} - Bl_1p_m) N_1, \quad (8)$$

$$n_{2m} = t_2 + (G_{1m}n_{1m} - G_{2m}n_{2m} - Bl_2p_m) N_2, \quad (9)$$

где

$$l_1 = \frac{n_{1r} - n_{10}}{T_r}, \quad l_2 = \frac{n_{2r} - n_{20}}{T_r}, \quad N_1 = \frac{r}{2D_{1m}p_m^2}, \quad N_2 = \frac{r}{2D_{2m}p_m^2}, \quad t = n_{10} + l_1T_r$$

$$t_2 = n_{20} + l_2T_r, \quad r = T_m(T_r - T_m), \quad T_m = 0,5 T_r, \quad G_1 = F_1 + F_4 \text{ и } G_2 = F_2 + F_3$$

Решая (8) и (9), найдем после преобразований

$$n_{1m} = \{t_1 + (R_m - Bl_1p_m) N_1 + [(t_1N_2 + t_2N_1) + (R_m - Blp_m) N_1N_2] G_{2m}\} M_1, \quad (10)$$

$$n_{2m} = \{t_2 - Bl_2p_m N_2 + [(t_1N_2 + t_2N_1) + (R_m - Blp_m) N_1N_2] G_{1m}\} M_1, \quad (11)$$

где  $l = l_1 + l_2$  и  $M_1 = 1 / (1 + G_{1m}N_1 + G_{2m}N_2)$ .

Подставляя (10) и (11) в (5) при  $T = T_m$  (при этом  $p = p_m$  и  $p'_m = 0$ ) с учетом полученного ранее соотношения  $B = \eta p_m = \eta p_*$  (2), где  $\eta = 4\lambda_0 / cT_m$ , получим для определения  $p_*$

$$A_1p_*^6 + A_2p_*^4 + A_3p_*^2 + A_4 = 0, \quad (12)$$

где  $A_1 = 4c\eta D_{1m}D_{2m}$ ,  $A_2 = 2c\eta r (G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m}) + 2\eta r (S_{1m}l_1D_{2m} + S_{2m}l_2D_{1m}) - 4D_{1m}D_{2m} (S_{1m}t_1 + S_{2m}t_2) - 4D_{1m}D_{2m}\Phi_m$ ,  $A_3 = \eta l r^2 (S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m}) - 2r (t_1D_{1m} + t_2D_{2m}) (S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m}) - 2r\Phi_m (G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m}) - 2r (S_{1m}R_mD_{2m})$ ,  $A_4 = -R_mr^2 (S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m})$ ,  $S_1 = Q_1 + Q_4 = h_1F_1 + h_4F_4$  и  $S_2 = Q_2 + Q_3 = h_2F_2 + h_3F_3$ .

Полагая, что  $R = \Phi = 0$ , получим из (12)

$$A_1p_*^4 = A'_2p_*^2 + A'_3 = 0, \quad (13)$$

где  $A'_2$  и  $A'_3$  — значения  $A_2$  и  $A_3$  при  $R = \Phi = 0$ .

Скорость распространения пламени находится по соотношению

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0} \eta p_*, \quad (14)$$

где  $p_*$  определяется по (12) или по приближенному уравнению (13).

Получим третье приближение, положив в (13)  $A_1 \cong 0$  и считая также что  $A'_2 \cong 2c\eta r (G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})$ :

$$p_*^2 = \frac{(t_1D_{1m} + t_2D_{2m}) (S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m})}{c\eta (G_{1m}D_{2m} + G_{2m}D_{1m})} \left(1 - \frac{2q}{x}\right), \quad (15)$$

где  $\frac{2q}{x} = \frac{2q_1q_2(t_1 + t_2)}{t_1x_1q_1 + t_2x_2q_2}$ ,  $x_1 = \frac{cD_{10}}{\lambda_0}$ ,  $x_2 = \frac{cD_{20}}{\lambda_0}$ ,  $D_{10} = D_{1m}q_1$ ,  $D_{20} = D_{2m}q_2$

$$q_1 = \frac{\mu_0}{\mu_m} \left(\frac{T'_0}{T'_m}\right)^{a_1-1} \text{ при } D_{P_1} \sim (T')^{a_1}, \quad q_2 = \frac{\mu_0}{\mu_m} \left(\frac{T'_0}{T'_m}\right)^{a_2-1} \text{ при } D_{P_2} \sim (T')^{a_2},$$

$$\eta = 4D_mq \frac{1}{xT_m} \text{ и } D_m = \frac{t_1D_{1m} + t_2D_{2m}}{t_1 + t_2}.$$

Подставляя  $p_*$  по (15) в (14) и учитывая обозначения к (8) и (9), получим при  $T_m = 0,5 T_r$  приближенное соотношение для определения скорости распространения пламени:

$$u_0 = \varphi \xi \phi \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{n_r Q_m \rho_m D_{Pm}}{2cT_r}}, \quad (16)$$

где

$$\varphi = 2 \sqrt{\frac{2q}{\kappa} \left(1 - \frac{2q}{\kappa}\right)}, \quad (17)$$

$$n_{r-} = (n_{1r} + n_{2r}) \frac{(n_{1r} D_{1m} + n_{2r} D_{2m})}{(n_{1r} + n_{2r})} \frac{(G_{1m} + G_{2m})}{(G_{1m} D_{2m} + G_{2m} D_{1m})}, \quad (18)$$

$$Q_m = \frac{S_{1m} G_{2m} + S_{2m} G_{1m}}{G_{1m} + G_{2m}}, \quad (19)$$

$$D_{Pm} = \frac{n_{1r} D_{P1m} + n_{2r} D_{P2m}}{n_{1r} + n_{2r}}, \quad (20)$$

а коэффициенты  $\xi$  и  $\phi$ , учитывающие соответственно влияние скорости зарождения и скорости квадратичного обрыва цепей, вычисляются согласно (1) по соотношениям

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{16 q \kappa c T_r R_m}{(\kappa - 2q)^2 n_r^2 Q_m}}\right)}, \quad (21)$$

$$\phi = \left[1 + \frac{q c T_r W_m}{\kappa Q_m}\right]^{-1/2}. \quad (22)$$

Полагая, как это было сделано в (2), что распределение концентраций активных центров определяется значениями величин при  $T = T_m$ , получим в соответствии с (10) и (11) зависимости концентраций активных центров от температуры:

$$n_1(T) = \frac{(4 D_{1m} D_{2m} p_m^4 l_1) T + [G_{2m} A_n + 2 D_{2m} p_m^2 (R_m - \eta l_1 p_m^2)] T (T_r - T)}{4 D_{1m} D_{2m} p_m^4 + 2 p_m^2 (G_{1m} D_{2m} + G_{2m} D_{1m}) T (T_r - T)}, \quad (23)$$

$$n_2(T) = \frac{(4 D_{1m} D_{2m} p_m^4 l_2) T + [G_{1m} A_n - 2 D_{1m} \eta l_2 p_m^4] T (T_r - T)}{4 D_{1m} D_{2m} p_m^4 + 2 p_m^2 (G_{1m} D_{2m} + G_{2m} D_{1m}) T (T_r - T)}, \quad (24)$$

где  $A_n = 2 p_m^2 (l_1 D_{1m} + l_2 D_{2m}) T + (R_m - \eta l_1 p_m^2) T (T_r - T)$ , а  $p_m = p_*$  находится по (12) или по приближенному уравнению (13).

Для двух случаев хлоро-водородного пламени по (16) были рассчитаны теоретические значения скоростей распространения пламени, которые приводятся в табл. 1 вместе с соответствующими опытными величинами по (3). Константы скоростей химических реакций, найденные на опыте независимыми от пламени кинетическими методами, были приняты по (4):  $K_1 = 10^{13,9} \rho^2 \times \exp(-5500/RT')$ ,  $K_2 = K_2' \rho^2 \exp(-2500/RT')$ ,  $K_3 = 10^{13,4} \rho^2 \exp(-5200/RT')$ . Было принято:  $K_4 = 0$ ,  $h_1 = -2 \cdot 10^3$ ,  $h_2 = 4,6 \cdot 10^4$ ,  $h_3 = 2 \cdot 10^3$ . Для обеих смесей коэффициенты диффузии и теплопроводность были взяты по (5):  $(D_{P_1})_0 = 0,19$  (атом Cl),  $(D_{P_2})_0 = 1,04$  (атом H),  $\lambda_0 = 8,6 \cdot 10^{-5}$ . Данные, полученные на основании термодинамических расчетов, приведены в табл. 2 (где  $\mu$  — молекулярный вес смеси).

При оценке возможных наибольших значений для констант скоростей процессов (1) и (4) было установлено, что  $\xi = 1,00$  и  $\phi = 1,00$ . Ввиду некоторой неясности относительно значения предэкспонента процесса (3) расчеты были выполнены для двух значений предэкспонента (см. табл. 1).



Принимая во внимание сопоставление теоретических значений скоростей распространения пламени, вычисленных по соотношению, аналогичному (16), с результатами численного интегрирования исходной системы уравнений, приведенными в (2), а также соответствие между опытными и теоретическими значениями по табл. 1, можно сделать вывод о том, что

Таблица 1

Опытные и теоретические значения скоростей распространения пламени (см/сек) для хлоро-водородных смесей

	Состав горючей смеси	
	$0,6\text{H}_2 + 0,4\text{Cl}_2$	$0,5\text{H}_2 + 0,5\text{Cl}_2$
Опытные данные Бартоломе (3)	405	350
По (16) при $K'_2 = 10^{13,7}$	347	368
По (16) при $K'_2 = 10^{13,4}$	252	278

проведенное теоретическое рассмотрение для систем со схемой реакции, подобной приведенной в начале настоящей статьи, правильно описывает процесс реального распространения такого пламени.

Полученные результаты (табл. 1) обосновывают возможность определения истинных констант и энергий активации элементарных процессов по опытным зависимостям скорости распространения пламени от температуры горения, что было рассмотрено в (1) на примере соотношения типа (16). Для этих целей могут быть использованы и зависимости скорости распространения пламени от давления. Более точная обработка опытных данных возможна по соотношению (14) с использованием уравнений (12) или (13).

Таблица 2

Данные термодинамического расчета

Состав горючей смеси	$T', \text{ }^{\circ}\text{K}$	$n_{\text{B}}(\text{H}_2)$	$n_{\text{A}}(\text{Cl}_2)$	$n_{\text{C}}(\text{HCl})$	$n_{\text{I}}(\text{Cl})$	$n_{\text{Z}}(\text{H})$	$\mu, \text{ г/моль}$	$c, \text{ кал/г} \cdot \text{град}$
		моль/г смеси						
$0,5\text{H}_2 + 0,5\text{Cl}_2$	$T'_0 = 293$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	36,5	0,208
	$T'_m = 1389$	$7,36 \cdot 10^{-3}$	$6,85 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	—	—	35,8	0,225
	$T'_r = 2485$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	35,1	0,241
$0,6\text{H}_2 + 0,4\text{Cl}_2$	$T'_0 = 293$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	29,6	0,258
	$T'_m = 1337$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	—	—	29,5	0,275
	$T'_r = 2380$	$6,97 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$6,08 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	29,3	0,293

Зависимости скорости распространения пламени от давления и температуры горения определяются главным образом изменением концентрации ведущего активного центра (1) с давлением и температурой. Соотношение (16) дает возможность количественно оценивать ведущую роль одного из двух активных центров при различных коэффициентах их диффузии.

Соотношение (16) позволяет рассчитывать изменение скорости распространения пламени при одновременном изменении коэффициентов диффузии активных центров и теплопроводности смеси.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
11 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. А. Ловачев, ДАН, 124, № 6 (1959). <sup>2</sup> Л. А. Ловачев, ДАН, 120, № 6, 1287 (1958). <sup>3</sup> E. Bartolomé, Zs. f. Elektrochem., 54, № 3, 169 (1950). <sup>4</sup> A. F. Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, London, 1955, p. 182. <sup>5</sup> K. Hellwig, R. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 77, 232 (1955).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. И. ЛОСЕВ, М. А. ТРОЯНСКАЯ, Э. А. БЫЛИНА  
ОБРАЗОВАНИЕ ГЕКСАХЛОРЕТАНА ПРИ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИИ  
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 25 XI 1958)

Мы исследовали продукты хлорирования угля, образующиеся при  $\gamma$ -облучении ископаемых углей в среде четыреххлористого углерода (<sup>1-3</sup>). По условиям опыта уголь предварительно высушивался, растирался и просеивался через сито 0,25. Навеска угля около 5 г с шестикратным избытком  $\text{CCl}_4$  помещалась в стеклянную ампулу, которая запаивалась в атмосфере воздуха. Источником  $\gamma$ -излучения служил  $\text{Co}^{60}$  мощностью 21000 г-экв. радия на установке Физико-химического института им. Л. Я. Карпова (<sup>4</sup>). Облучение производилось при мощности дозы  $3,5 \cdot 10^6$  и  $1,15 \cdot 10^6$  г/час. Интегральная доза во всех случаях была  $10^8$  г.

После облучения уголь отделялся от  $\text{CCl}_4$  и подвергался дальнейшему исследованию. Четыреххлористый углерод, который после облучения с углем приобретает темную красновато-коричневую окраску, подвергался разгонке. Были получены фракции 76,5—78°, 78—80° и 80—90° и густой смолообразный остаток, из которого при дальнейшем повышении температуры возгонялось белое кристаллическое вещество с резким запахом. Такое же белое кристаллическое вещество было выделено из фракций после испарения  $\text{CCl}_4$ . Определение растворимости показало, что вещество совершенно не растворяется в воде, хорошо растворяется в ацетоне, бензоле и четыреххлористом углероде. После очистки выделенного вещества повторной возгонкой была определена точка плавления 183,5—184°,  $M = 236,76$ .

Найдено %: C 10,21; Cl 89,60; H 0,0  
 $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Вычислено %: C 10,14; Cl 89,86; H 0,0

Элементарный состав, точка плавления и способность возгоняться дают основание считать, что полученное вещество является гексахлорэтаном.

Из каждых 30 г четыреххлористого углерода, взятых для одного опыта, после облучения было получено 0,46—0,6 г гексахлорэтана, независимо от мощности дозы ( $3,5 \cdot 10^6$  или  $1,15 \cdot 10^6$  г/час), но при одной и той же интегральной дозе  $10^8$  г. Расхождение в количествах выделенного гексахлорэтана объясняется потерями при отгонке растворителя за счет способности гексахлорэтана возгоняться.

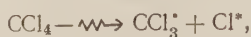
Энергетический выход гексахлорэтана, рассчитанный по средним данным из нескольких опытов, равен 1000 молекул на 100 эв.

Для выяснения роли в образовании гексахлорэтана угля или продуктов его разложения, присутствующих в облучаемой системе, нами проводилось облучение четыреххлористого углерода без угля в тех же условиях и при той же интегральной дозе  $10^8$  г. После облучения  $\text{CCl}_4$  отгонялся, а из остатка возгонкой было выделено белое кристаллическое вещество, идентифицированное как гексахлорэтан. Энергетический выход гексахлорэтана в этом случае также был 1000 молекул на 100 эв.

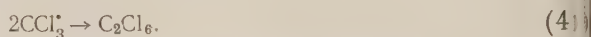
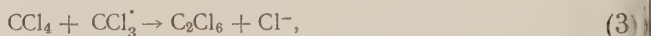
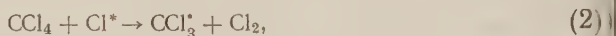
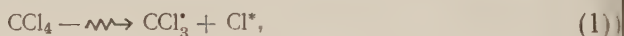
В последнее время в литературе появились указания на образование гексахлорэтана при радиолизе  $\text{CCl}_4$  (<sup>5,6</sup>). Известно также образование гексахлорэтана из  $\text{CCl}_4$  в ультрафиолетовом свете (<sup>7</sup>). Однако в этих работах не

приводится данных об энергетическом выходе гексахлорэтана, так как авторы работ или не ставили перед собой цели выделить гексахлорэтан, или использовали другие виды излучений <sup>(8)</sup> и дозы, меньшие, чем в нашей работе. Вид излучения и доза, как показано в работе А. В. Зимина и З. С. Егоровой <sup>(5)</sup> на примере четыреххлористого углерода, влияют на выход продуктов радиолiza. Так, выход свободного хлора из CCl<sub>4</sub> в случае  $\gamma$ -излучения в 2,5 раза больше, чем при облучении  $\alpha$ -частицами при той же интегральной дозе.

Образование продуктов радиолiza CCl<sub>4</sub> представлено авторами следующей схемой <sup>(5)</sup>:



Авторы работы <sup>(5)</sup> принимают, что в результате радиолiza CCl<sub>4</sub> возможно образование гексахлорэтана, однако его количество было вероятно незначительным и поэтому он не был выделен. В нашем случае большой энергетический выход гексахлорэтана говорит о цепном характере реакции и может быть объяснен схемой, предложенной А. В. Зиминим и З. С. Егоровой, с добавлением реакции (3), объясняющей до некоторой степени большой выход гексахлорэтана,



В заключение считаем своим долгом выразить благодарность А. Х. Брегеру за постоянное внимание и помощь в проведении работы.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
25 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. И. Лосев, Ф. Я. Сапрыкин и др., Вестн. АН СССР, № 10 (1958).
- <sup>2</sup> Б. И. Лосев, М. А. Троянская, Э. А. Былына, ДАН, **120**, № 2 (1958).
- <sup>3</sup> Э. А. Былына, Б. И. Лосев, М. А. Троянская, Изв. АН СССР, ОТН, № 4 (1958).
- <sup>4</sup> Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958.
- <sup>5</sup> А. В. Зимин, З. С. Егорова, Сборн. работ по радиационной хим., Изд. АН СССР, 1955.
- <sup>6</sup> E. Boughe, Chem. and Ind., № 46, 1372 (1956).
- <sup>7</sup> K. Peordte, J. prakt. Chem. **5**, № 3/4, 196 (1957).
- <sup>8</sup> W. Mund et al., Bull. classe Sci. Acad. Roy. Belg, **41**, № 9, 929 (1955).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Н. ЛЮБИТОВ и В. М. ПОЛЯНСКИЙ

**РАСЧЕТ НОВОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ  
НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком И. П. Бардиным 1 X 1958)

Современная техника требует изобретения все новых и новых сплавов с самыми разнообразными свойствами. Решению этой задачи во многом могут помочь знания термодинамических характеристик металлов и сплавов. Одной из основ их определения является измерение давления паров над металлами и сплавами.

Для определения давления паров от  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  мм существуют два метода: 1) метод Лангмюра, в котором измеряется скорость сублимации (или испарения) с открытой поверхности, и 2) метод Кнудсена, основанный на измерении скорости эффузии пара через отверстие в специальной ячейке. Если  $m$  — масса металла, сконденсировавшегося на единице поверхности акцептора в единицу времени;  $M$  — молекулярный вес частиц, образующих пар;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура, то давление пара  $p$  определяется по формулам: в методе Кнудсена

$$p = m \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}; \quad (1)$$

в методе Лангмюра

$$p = \frac{m}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (2)$$

В уравнении (2)  $\alpha$  — коэффициент аккомодации поверхности. Для большинства металлов  $\alpha = 1$  <sup>(1)</sup>, но в литературе имеются данные, согласно которым  $\alpha$  достигает 0,2 <sup>(2)</sup>.

Для определения давления пара надо знать либо площадь эффузионного отверстия (ячейка Кнудсена), либо величину и состав поверхности испарения («ячейка» Лангмюра). Из-за большой длительности экспозиций (до нескольких часов), в течение которых приходится поддерживать постоянными параметры эксперимента, в частности величину эффузионного отверстия или величину поверхности испарения, ошибки в измерении давления пара достигают десятков процентов. В методе Лангмюра необходимо знать  $\alpha$ , значения которого точно неизвестны.

Метод Кнудсена позволяет однозначно определить давление пара при  $\alpha \neq 1$ . Действительно, пусть  $h$  — площадь эффузионного отверстия;  $v$  — число частиц, падающих на единицу внутренней поверхности ячейки Кнудсена в единицу времени при наличии эффузионного отверстия;  $v'$  — число частиц, падающих на единицу поверхности внутренней поверхности ячейки за единицу времени при отсутствии эффузионного отверстия;  $\alpha$  — коэффициент аккомодации поверхности ячейки и  $S$  — величина этой поверхности. Тогда

$$vh = v'\alpha S - v\alpha S \quad (3)$$

или

$$v = \frac{v'\alpha}{h/S + \alpha}. \quad (4)$$

Умножая обе части равенства (4) на  $m^* \sqrt{2\pi RT/M}$ , где  $m^*$  — масса частицы пара в граммах, получим

$$p = p' \frac{\alpha}{h/S + \alpha}. \quad (5)$$

Если  $h/S \ll \alpha$ , то  $p \cong p'$ .

Метод Кнудсена, однако, не может заменить метода Лангмюра при измерении давления паров трудно испаряющихся металлов.

Нами сделана попытка рассчитать ячейку для испарения металлов, свободную от недостатков ячеек Лангмюра и Кнудсена, но в которой были бы использованы их положительные свойства. Мы провели аналогию закона испарения и теплового излучения и использовали математический аппарат примененный О. Н. Таленским для расчета цилиндрической модели абсолютно черного тела <sup>(3)</sup>.

Для обоснования указанной аналогии имеется ряд предпосылок. Важнейшие из них следующие: тепловое излучение характеризуется законом

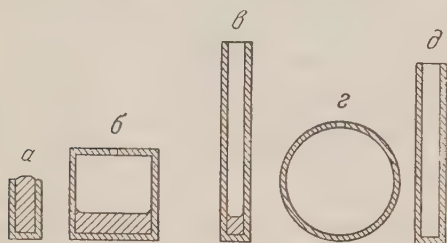


Рис. 1

Ламберта, испарение — аналогичным законом косинусов Кнудсена. При давлениях  $10^{-2}$ — $10^{-8}$  мм. рт. ст. частицы пара обладают такой длиной свободного пробега, что практически не взаимодействуют между собой и в этом смысле подобны фотонам.

Обратимся к рисункам, на которых схематически изображены «ячейка» Лангмюра (рис. 1а), ячейка Кнудсена (рис. 1б), обсуждаемая

ячейка (рис. 1в), модель «черного тела» в виде сферической полости (рис. 1г) и модель «черного тела» в виде цилиндрической полости (рис. 1д), которая является «черным телом» при определенном отношении  $L/D$ <sup>(3)</sup>.

**Ячейка Лангмюра.** Частица парообразной фазы, попадающая на поверхность металла, может либо остаться на ней, либо отразиться от нее и скопиться на акцепторе, имеющем более низкую температуру, чем поверхность металла. Частица пара имеет практически возможность однократного подхода к поверхности. Ячейка подобна «серому телу» в смысле теплового излучения.

**Ячейка Кнудсена.** Поверхность испаряющегося металла и стенки ячейки имеют одинаковую температуру. Всякая частица пара, падающая на поверхность металла, в случае отражения от нее отразится (с определенной вероятностью) от стенки и вновь попадет на поверхность металла. Частица пара имеет возможность многократного подхода к поверхности испарения. Ячейка Кнудсена подобна «абсолютно черному телу». Пар, выходящий через эффузионное отверстие, существенно не нарушает равновесия.

Установим соответствие между характеристиками излучения и испарения. При сделанных выше оговорках, давление пара равно трети его энергии, приходящейся на единицу объема (учитывается только кинетическая энергия частиц), интегральная плотность излучения  $\theta = \sigma T^4$  соответствует давлению пара.

Всякое излучающее тело характеризуется степенью черноты  $\epsilon$ , равной отношению излучательной способности данного тела к излучательной способности «черного тела»; если последнюю принять за единицу, то

$$1 - \epsilon = \rho \quad (6)$$

где  $\rho$  — коэффициент отражения. Испарение характеризуется: константой конденсации  $\eta$  — числом частиц, конденсирующихся на единице поверхности

за единицу времени; константой испарения  $\mu$ , определяемой аналогично; коэффициентом аккомодации

$$\alpha = \eta/\nu, \quad (7)$$

где  $\nu$  — то же, что в выражении (3).

В условиях равновесия:

при  $\alpha = 1$

$$\nu = \eta = \mu; \quad (8)$$

при  $\alpha \neq 1$

$$\eta = \mu \quad \nu = \mu + \gamma. \quad (9)$$

Положив  $\nu = 1$  и учитывая (7), получаем

$$\alpha = \eta = \mu. \quad (10)$$

Таким образом,  $\alpha$  соответствует  $\varepsilon$ , а

$$1 - \alpha = \gamma \quad (11)$$

соответствует коэффициенту отражения  $\rho$ .

Коэффициент аккомодации был введен Кнудсеном <sup>(2)</sup> для объяснения процессов обмена энергиями частиц при столкновении с твердой стенкой. Предлагаемый им механизм такого обмена подобен взаимодействию теплового излучения с веществом, а «абсолютно шероховатое тело», рассматриваемое им, подобно «абсолютно черному телу» в оптике.

В обсуждаемой ячейке пар взаимодействует с поверхностью образца и со стенками ячейки. Предполагаем, что кроме физической адсорбции никакого взаимодействия между частицами пара и стенками нет; это может быть достигнуто применением для стенок некоторых материалов со сложным строением молекулярных кристаллов.

После определенной выдержки устанавливается равновесие между паром и адсорбированной на стенке пленкой. Пар внутри ячейки характеризуется следующими уравнениями:

$$\nu_m = \mu_m + \gamma_m, \quad (12)$$

$$\nu_c = \mu_c + \gamma_c, \quad (13)$$

где индекс  $m$  обозначает металл, а  $c$  — стенку. Очевидно, что  $\nu_m = \nu_c$ ,  $\mu_m \geq \mu_c$ ,  $\gamma_m \leq \gamma_c$ .

Определим соотношения параметров ячейки, при которых пар в ней будет равновесным, т. е. наша ячейка будет соответствовать «абсолютно черному телу», как и ячейка Кнудсена. Заменив в формуле для расчета «черного тела» в виде цилиндрической полости <sup>(3)</sup> характеристики излучения характеристиками испарения, получаем для потока частиц, выходящих из ячейки (в относительных единицах):

$$W(l) = 1 - \frac{\gamma_m e^{-(1+\alpha_c)l}}{1 + e^{-l} - e^{-\alpha_c l}} \quad (14)$$

и для давления пара на выходе из ячейки:

$$p(l) = \left[ 1 - \frac{\gamma_m e^{-(1+\alpha_c)l}}{1 + e^{-l} - e^{-\alpha_c l}} \right] m \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (15)$$

Здесь  $l$  — отношение длины цилиндра к его диаметру;  $m$  — масса вещества, вылетающего в единицу времени с единицы площади выходного отверстия. При  $l \rightarrow 0$ , учитывая (11), получим

$$p(l) = \alpha_m m \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}. \quad (16)$$



Формула (16) формально отличается от формулы (2), в которой слева стоит  $p = p(\infty)$ . С другой стороны, при  $l$  достаточно больших (см. табл. 1) формула (15) переходит в (1).

Таким образом, выражение (15) является обобщением формул Лангмюра и Кнудсена. В табл. 1 содержатся результаты расчетов параметров ячейки для различных  $\alpha_c$  и  $\alpha_m$ , из которой ясно, что обсуждаемая ячейка становится подобной ячейке Кнудсена при  $l \geq 6$ .

Таблица 1

Значения  $p(l)/p(\infty)$  для различных  $\alpha_m$ ,  $\alpha_c$ ,  $l \cdot p(l)$  — измеряемое давление на выходе из ячейки,  $p(\infty)$  — равновесное давление пара

	$l$							
	0,5	1	2	3	4	5	6	7
$\alpha_m = 0,9; \alpha_c = 0,87$	0,961	0,985	0,998	0,999	0,9999	—	—	—
$\alpha_m = 0,8; \alpha_c = 0,1$	0,823	0,884	0,931	0,976	0,993	0,998	0,999	0,9999
$\alpha_m = 0,8; \alpha_c = 0,5$	—	0,941	0,992	0,997	0,999	0,9998	0,9999	—
$\alpha_m = 0,5; \alpha_c = 0,2$	0,61	0,725	0,902	0,974	0,998	0,999	0,9998	0,9999

Поскольку на стенках ячейки частицы пара только физически адсорбируются (хемосорбции нет), а температура стенок равна температуре металла, то величина отверстия существенно не меняется во времени, что не выполняется в ячейке Кнудсена.

Обсуждаемую ячейку можно представить как сосуд, до краев наполненный насыщенным паром. Все сечения ячейки, перпендикулярные ее оси, равноценны в смысле испарения. Поэтому никакого значения не имеет форма мениска металла в ячейке, поскольку любая искривленная поверхность дна может быть заменена плоским сечением, перпендикулярным цилиндрической оси ячейки. Вид же поверхности испарения в «ячейке» Лангмюра важен для расчета давления пара. В предлагаемой ячейке нас интересует только площадь выходного отверстия ячейки. Ячейка также очень удобна для измерения температуры пирометром, поскольку при  $l > 5$  она является «абсолютно черным телом»<sup>(3)</sup>.

Институт металлургии  
им. А. А. Байкова

Поступило  
18 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> J. Langmuir, Phys. Rev., 2, 239 (1913). <sup>2</sup> M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34, 593 (1911). <sup>3</sup> О. Н. Таленский, О фотометрическом методе измерения лучеиспускательной способности жидкого металла, Диссертация, М., 1953.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и Е. К. ОШЕ

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ,  
ПОКРЫТЫХ ОКИСНЫМИ ПЛЕНКАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО  
ХАРАКТЕРА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 XI 1958)

Полупроводниковая природа окислов открыта физиками сравнительно давно. Однако до самого последнего времени в электрохимии и коррозии, где, как известно, окисные пленки на металлах играют большую роль, полупроводниковой природе этих пленок не уделялось должного внимания. Вследствие специфических полупроводниковых свойств пленок их электрохимические параметры могут изменяться в самых широких пределах в результате самых разнообразных, причем часто очень незначительных, внешних воздействий (введение примесей, адсорбция различных веществ, облучение, изменение температуры и т. д.). Это обстоятельство, как было показано нами и другими исследователями, может существенно влиять на электрохимические и коррозионные процессы (<sup>1, 2</sup>).

В настоящей работе проведено исследование влияния электронного облучения ( $E = 0,8$  Мэв,  $I = 10$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) на электрохимическое поведение ряда металлов в широком интервале плотностей поляризующего тока. Была сделана также попытка с помощью электронной бомбардировки выявить различие в электрохимической активности металлов, имеющих на своей поверхности окисные полупроводниковые пленки с различным механизмом проводимости (электронным и дырочным) в отношении как катодной, так и анодной реакций.

Для исследования были выбраны цирконий и титан, имеющие окисные пленки с электронным механизмом проводимости (пленки  $n$ -типа), а также никель и хром, имеющие окисные пленки с дырочным механизмом проводимости (пленки  $p$ -типа) (<sup>3, 4</sup>). Исследования проводились в дистиллированной воде, 3% NaCl и 0,1  $N$  NaOH. Катодным процессом в нашем случае являлся процесс восстановления кислорода или ионов водорода, анодным, как показали результаты химического анализа, — процесс электрохимического окисления металла.

Обнаружено, что электронное облучение снижает перенапряжение катодной и анодной реакций и увеличивает их скорость. Эффект, как было показано нами ранее (<sup>2</sup>), носит обратимый характер: при прекращении облучения перенапряжение и скорость как анодной, так и катодной реакций возвращаются почти к исходным значениям\*. В общем виде эти результаты относятся ко всем изученным металлам с пленками как  $n$ -, так и  $p$ -типа во всех применявшихся электролитах.

Обнаружено также, что в отношении анодной реакции поведение металлов с пленками  $n$ - и  $p$ -типа при облучении существенно различно. В отношении катодной реакции такого различия не наблюдалось.

\* Здесь не рассматриваются необратимые эффекты, которые также имеют место при облучении и связаны со структурными нарушениями в окисной пленке и ее ростом. Эти эффекты в наших опытах были незначительны.

Полученные результаты иллюстрируются рис. 1, где приведены поляризационные кривые для циркония и никеля в 0,1 N растворе NaOH при облучении (кривые 1, 2) и в отсутствие облучения (кривые 3, 4). Как видно из рисунка, при облучении катодно поляризуемого циркония (пленка *n*-типа), а также катодно и анодно поляризуемого никеля (пленка *p*-типа) наблюдается значительное ускорение электродных реакций во всем интервале поляризаций, причем относительное ускорение наибольшее при малых плотностях тока. При облучении анодно поляризуемого циркония ускорен

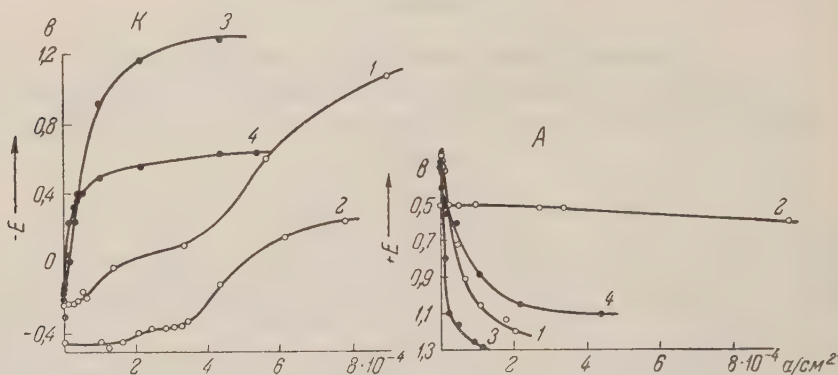


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые на Zr (1 и 3) (пленка *n*-типа) и на Ni (2 и 4) (пленка *p*-типа) в 0,1 N растворе NaOH. 1, 2 — под облучением; 3, 4 — в отсутствие облучения. К — катодная поляризация; А — анодная поляризация

реакции, как можно видеть, невелико и наблюдается не во всей области поляризаций: при малых плотностях тока относительное ускорение очень незначительно. С увеличением плотности тока оно проходит через максимум.

Отмеченное качественное различие в анодном поведении металлов пленками *n*- и *p*-типа при облучении более наглядно можно проследить по ходу кривых зависимости относительного эффекта по току при облучении  $i/i_0$  от плотности тока поляризации  $i_0$ , полученных на цирконии, титане, никеле и хrome (рис. 2).

Относительная величина эффекта при облучении в зависимости от природы электролита определяется характером и степенью взаимодействия электролита с окисной пленкой на металле. В табл. 1 приведены средние значения относительного эффекта по току, полученные при облучении катодно поляризуемого алюминия (пленка *n*-типа) в различных электролитах (интервал  $i_0$  1—3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Таблица 1

Электролит	$i/i_0$
Дистиллирован. вода	6,7
3% NaCl	5,9
0,1N NaOH	1,0

Для объяснения полученных экспериментальных результатов нужно допустить, что главной ступенью, ограничивающей скорость электродных реакций, является малая концентрация носителей тока (электронов или дырок) в окисных полупроводниковых пленках на металлах. Для данных металлов и электролитов, за исключением алюминия в 0,1 N растворе NaOH, это допущение справедливо в условиях наших опытов.

Электронное облучение при поглощении в окисном полупроводниковом слое вызывает резкое увеличение его проводимости вследствие ионизации атомов (ионов) в решетке полупроводника. Иными словами, электронное облучение увеличивает число электронов и дырок, способных участвовать в электродных реакциях. При сделанном выше допущении, т. е. если скорость электродной реакции лимитируется концентрацией носителей тока —



электронов или дырок — облучение, вызывающее повышение концентрации носителей, должно привести к увеличению скорости электродной реакции соответствующему изменению потенциала электрода, т. е. к тому, что в общем виде мы наблюдаем на опыте. Этот вывод подтверждается, между прочим, также и тем, что освещение пленки фотоэлектрически активным светом приводит к тому же эффекту (<sup>1</sup>).

Катодная реакция протекает на поверхности полупроводника с потреблением электронов. Пользуясь полупроводниковой терминологией, ее можно назвать акцепторной по отношению к полупроводнику. Для протекания катодной реакции важно количество электронов и безразлично, по какому механизму они доставляются на поверхность: черпаются ли они из зоны проводимости или из валентной зоны. Этим безразличием катодной реакции к механизму полупроводниковой проводимости можно объяснить наблюдаемое в наших опытах отсутствие качественного различия в катодном поведении металлов с пленками *n*- и *p*-типа под облучением\*.

Анодная реакция на поверхности полупроводника, согласно нашему предположению, протекает с потреблением дырок\*\*. По отношению к полупроводнику ее можно назвать донорной реакцией. Для ее протекания важно количество дырок, способных принять участие в реакции. Иными словами, скорость анодной реакции на полупроводнике ограничивается количеством свободных энергетических уровней (дырок) на его поверхности в данный момент времени, на которые могут перейти электроны, окислительной компоненты.

Исходя из таких представлений, наблюдаемое различие в анодном поведении металлов с пленками *n*- и *p*-типа можно объяснить следующим образом. При облучении большинство окисных полупроводников обычно сохраняет присущий им тип проводимости, даже в случае, когда возбуждение носителей происходит из валентной зоны с образованием пар электрон — дырка. Как показывает опыт, это происходит вследствие закрепления неосновных носителей на дополнительных локальных уровнях, созданных примесями или дефектами в полупроводнике (<sup>4,5</sup>). Следовательно, при облучении анодно поляризуемого металла с пленкой *n*-типа локализация основных носителей — дырок должна препятствовать ускорению анодной реакции окисления, так как именно дырки требуются для ее протекания. Именно мы наблюдаем на опыте при облучении анодно поляризуемых циркония и титана при малых плотностях поляризующего тока (рис. 1, А, кривая 1 и рис. 2, кривые 1, 2). Возрастание в этом случае относительного эффекта при увеличении плотности тока, по-видимому, обусловлено срыванием дырок возрастающим электрическим полем с локальных уровней, энергия активации для которых меньше энергии активации собственной проводимости.

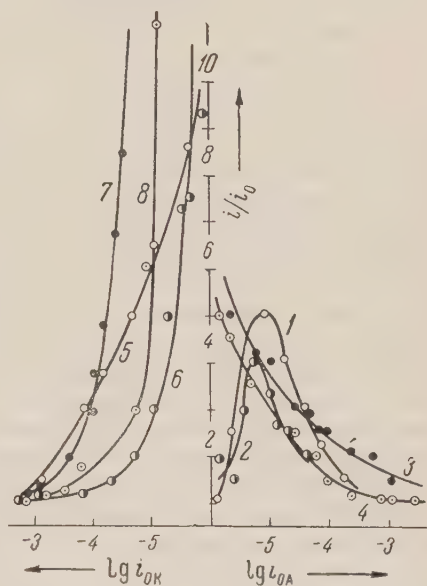


Рис. 2. Кривые зависимости относительного эффекта по току при облучении от направления тока поляризации и его величины. 1, 5 — Zr; 2, 6 — Ti (пленки *n*-типа); 3, 7 — Ni, 4, 8 — Cr (пленки *p*-типа)

\* Отсюда, однако, не следует вывод об отсутствии количественного различия в протекании катодной реакции на металлах с пленками *n*- и *p*-типа.

\*\* Это не относится к анодной реакции ионизации атомов металла, поскольку в этом случае процесс не связан с прохождением электрона через полупроводниковый слой.

При облучении анодно поляризуемого металла с пленкой *p*-типа локализация неосновных носителей — электронов, естественно, не может препятствовать ускорению реакции. Это мы наблюдаем на опыте, при облучении анодно поляризуемых никеля и хрома (рис. 1, А, кривая 2 и рис. 2, кривые 3, 4).

Как показывает опыт, относительная роль облучения в ускорении электрохимической реакции уменьшается с увеличением плотности тока поляризации, так как последний служит фоном, на котором проявляется действие облучения. Таким образом, в случае облучения анодно поляризуемого металла с пленкой *n*-типа с увеличением плотности тока поляризации, с одной стороны, происходит возрастание относительного эффекта за счет срывания возрастающим полем неосновных носителей с локальных уровней, с другой стороны, — уменьшение его за счет увеличения токового фона. Это обуславливает появление максимума на кривых 1, 2 (рис. 2) при некотором значении плотности тока поляризации, когда относительная роль этих двух факторов равна. В случае облучения анодно поляризуемого металла с пленкой *p*-типа, а также катодно поляризуемых металлов с пленками *n*- и *p*-типа с самого начала действует только второй фактор. Этим объясняется непрерывное уменьшение в этих случаях относительного эффекта с увеличением плотности тока поляризации (рис. 2, кривые 3, 4, 5, 6, 7, 8).

Тривиальное объяснение получают результаты, приведенные в табл. 1, если учесть, что окисная пленка на алюминии сохраняется в дистиллированной воде и 3% растворе NaCl и отсутствует в 0,1 *N* растворе NaOH.

В заключение можно сделать вывод, что существующие представления о роли и свойствах защитных пленок применительно к металлам с плотной защитной пленкой полупроводникового характера должны, по-видимому, учитывать основные электрофизические свойства полупроводникового слоя. Эти свойства могут быть учтены величиной, характеризующей положение уровня Ферми относительно энергетических зон полупроводника, наиболее универсально отражающей электрофизические свойства последнего.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность П. Я. Глазнову, а также руководимому им коллективу за помощь в проведении экспериментов.

Поступило  
27 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Веселовский, ЖФХ, 22, в. 12 (1948); K. Schwabe, Zs. f. Phys. Chem., 205, 5 (1956). <sup>2</sup> И. Л. Розенфельд, Е. К. Оше, ДАН, 114, № 1 (1957). <sup>3</sup> M. Mallet, W. Albrecht, R. Bennett, J. Electrochem. Soc., 104, 6 (1957). <sup>4</sup> G. Busch, Zs. angew. Math. u. Phys., 1, 3 (1950). <sup>5</sup> А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1957; Полупроводники в науке и технике, 1, гл. I, Изд. АН СССР, 1957.

Ст. Г. ХРИСТОВ

**КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ  
ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 XII 1958)

В прежних работах автора <sup>(1)</sup> была дана квантовомеханическая трактовка теории перенапряжения, исходя из предположения, что стадия замедленного разряда осуществляется, по крайней мере частично, путем туннельного перехода иона сквозь потенциальный барьер в плотной части двойного слоя. Это предположение на основании проведенных автором вычислений <sup>(1)</sup> становится очень вероятным для катодного выделения водорода и дейтерия. Оно согласуется также с результатом теоретического расчета предэкспоненциального фактора в классическом выражении для скорости разряда иона водорода, для которого Темкин <sup>(2)</sup> нашел значение ( $K_H^{кл} = 1 \cdot 10^5$  а/см<sup>2</sup>), превышающее в 5—50 раз опытные значения. Экспериментально роль туннельного эффекта в этих процессах подтверждается измерениями Поста и Хиски <sup>(3)</sup>, которые дают для разряда иона дейтерия на ртутном катоде значение предэкспоненциального фактора ( $K_D = 2 \cdot 10^4$  а/см<sup>2</sup>) в 2 раза большее, чем для иона водорода ( $K_H = 10^4$  а/см<sup>2</sup>). Объяснить этот факт, исходя из классических представлений, кажется невозможным, так как с кинетической точки зрения следует ожидать как раз обратное отношение, имея в виду, что частота колебаний гидратированного дейтрона в  $\sqrt{2}$  раз меньше частоты колебаний гидратированного протона. Однако согласно представлениям квантовой механики туннельный эффект приводит к снижению не только энергии активации, но также и предэкспоненциального фактора <sup>(4)</sup>. Это снижение будет, очевидно, сильнее для частицы меньшей массы (протона), что объясняет <sup>(2)</sup> результаты измерения  $K_H$  и  $K_D$  Поста и Хиски.

Темкин считал, что небольшое расхождение между вычисленными и опытными значениями для  $K_H$ , если оно вообще выходит за пределы точности расчета и измерения, указывает только на небольшую роль туннельного эффекта при разряде  $H_3O^+$ . Для выяснения этого вопроса требуется, однако, более подробное исследование температурной зависимости  $v = f(T)$  скорости процессов с точки зрения квантовой механики. Большое влияние на эту зависимость оказывает изменение формы и размеров потенциального барьера, как было выяснено мною на примерах прямоугольного барьера и барьера Экарта. В обоих случаях оказывается, что функция  $g v = \varphi(1/T)$  имеет практически линейный характер в области обычных температур (0—100°) \*. Энергия активации, как можно ожидать, вообще возрастает с увеличением ширины и высоты барьера. Однако для узких барьеров Экарта изменение высоты в очень широких пределах не приводит к заметному изменению энергии активации. В этом случае предэкспоненциальный фактор уменьшается с увеличением высоты барьера; он увеличивается с высотой только при достаточно широких барьерах.

Эти выводы дают нам возможность подойти к количественной оценке роли туннельного эффекта при разряде  $H_3O^+$  и  $D_3O^+$  обходным путем, на основании исследования температурной зависимости плотности тока при

\* Этот результат не согласуется с вычислением Белла <sup>(4)</sup>, проведенным для барьера Экарта высотой  $1 \cdot 10^{-12}$  эрг с шириной 2 Å, не только в этом частном случае, но и для других размеров барьера.



помощи барьера Экарта, так как прямой путь предполагает знание точной формы и размеров реального барьера. Нам достоверно известно только, что ширина этого барьера не больше толщины двойного слоя  $d \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$  см, а высота его не ниже опытного значения энергии активации  $E'$ , определяемой из соотношения

$$E'(\eta) \equiv -k \left( \frac{\partial \ln i}{\partial (1/T)} \right)_{\eta} = E_0 - \alpha \varepsilon \eta, \quad 0 < \alpha < 1, \quad (1)$$

где  $i$  — плотность тока,  $\eta$  — перенапряжение. По наиболее точным опытным данным <sup>(3)</sup>  $E_{0, \text{H}} = 1,50 \cdot 10^{-12}$  эрг (21,7 ккал/моль) и  $E_{0, \text{D}} = 1,56 \cdot 10^{-12}$  эрг (22,5 ккал/моль) соответственно для разряда ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{D}_3\text{O}^+$  на ртутном катоде из 0,1 N HCl при перенапряжении  $\eta = 0$ .

Для простоты можно воспользоваться симметричным барьером Экарта \* описываемым потенциальной функцией

$$V(x) = 4E_0 \frac{e^{2\pi x/l}}{(1 + e^{2\pi x/l})^2}, \quad (2)$$

где  $E_0$  — высота, а  $\delta = 2l$  — ширина основания барьера. Проницаемость этого барьера дается выражением <sup>(5)</sup>

$$W(U) = \frac{\text{ch} \frac{2\pi\delta}{h} \sqrt{2mU} - 1}{\text{ch} \frac{2\pi\delta}{h} \sqrt{2mU} + \text{ch} \pi \sqrt{8m\delta^2 E_0 / h^2 - 1}}, \quad (3)$$

где  $U$  — энергия частицы,  $m$  — ее масса, при условии, что  $8m\delta^2 E_0 / h^2 > 1$ . Плотность тока можно вычислить по уравнению

$$i = \frac{K_{\text{H}}^{\text{кл}}}{kT} \int_0^{\infty} W(U) e^{-U/kT} dU \quad (4)$$

методом графического интегрирования, полагая условно  $K_{\text{H}}^{\text{кл}} = 1$ .

Чтобы установить, в какой мере реальный барьер может быть аппроксимирован барьером Экарта, мы вычислили прежде всего энергию активации

$E_0 \cdot 10^{12}$ , эрг	$l = \delta/2$ , Å	$K_{\text{H}}^{\text{кл}}/K_{\text{H}}$
1,80	1,75	80
1,70	1,90	10
1,60	2,20	6

протонов  $E_{0, \text{H}}$  для ряда значений  $\delta$  и  $E_0$  \*\*. Полученные значения оказались гораздо ниже опытных не только для ртутного катода, но также и для других металлов. Самое большое значение для  $E_{0, \text{H}}$ , отвечающее  $\delta = 1,5$  Å равно  $\sim 3,5 \cdot 10^{-13}$  эрг (5 ккал/моль) для ряда значений высоты барьера  $E_0$  от  $1 \cdot 10^{-12}$  до  $8 \cdot 10^{-12}$  эрг. В связи с этим предэкспоненциальный фактор  $K_{\text{H}}$  \*\*\*

уменьшается с увеличением высоты барьера  $E_0$  и имеет значения гораздо меньшие, чем  $K_{\text{H}}^{\text{кл}}$ . Отсюда следует, что потенциал Экарта не может быть использован в качестве приближенного выражения формы барьера при разряде  $\text{H}_3\text{O}^+$  на ртутном катоде. Он может все же послужить для косвенного определения роли туннельного эффекта в этом процессе. Для этого нужно выбрать такие значения для  $E_0$  и  $l = \delta/2$ , чтобы получить опытные значения  $E_{0, \text{H}}$  и  $K_{\text{H}}$ ; таким барьером Экарта можно заменить действительный барьер в рассматриваемой области температур (0—100°).

\* Применение несимметричного барьера Экарта <sup>(5)</sup> приводит к подобным результатам.

\*\* На основании двух значений плотности тока  $i$  при  $T$ , равном 273 и 373°.

\*\*\* Вычисляется графической экстраполяцией линейной зависимости  $\lg i = \Phi(1/T) = -E_0'/kT + \ln K$  до пересечения с осью ординат ( $\lg i$ ).

Определение параметров этого эквивалентного барьера может быть выполнено путем графической интерполяции на основании исследования зависимости  $E_0'$  и  $K$  от  $E_0$  и  $\delta = 2l$ . Увеличивая  $\delta$  при данном значении  $E_0$  ( $> 1,55 \cdot 10^{-12}$  эрг!), можно достичь опытного значения  $E_{0,n}$ ; варьируя  $E_0$ , можно получить опытное значение  $K_N$ .

В табл. 1 даны ориентировочно для трех значений  $E_0$  те значения  $\delta$ , для которых  $E_0$  имеет одно и то же значение  $1,48 \cdot 10^{-12}$  эрг ( $21,3$  ккал/моль), близкое к опытному значению  $E_{0,n}$ . Из этих данных видно, что при таких больших значениях  $\delta$   $K_N$  уменьшается с уменьшением  $E_0$ , достигая при этом значений, отвечающих найденным Темкиным значениям отношения  $K_N^{кл}/K_N$ .

Для более подробного исследования нами выбран барьер высотой  $1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг ( $23$  ккал/моль), при которой роль туннельного эффекта будет относительно мала. Зависимость энергии активации от ширины этого барьера представлена на рис. 1, из которого

видно, что опытное значение  $E_{0,n}$  достигается при значениях  $\delta = 4,4-4,8 \text{ \AA}$ . Результаты вычисления для трех значений  $\delta$  в этом интервале приводятся в табл. 2\*\*.

Для тех же параметров барьера мы провели вычисления для разряда  $D_3O^+$  (табл. 3), подставляя в (4)  $K_D^{кл} = K_N^{кл} / \sqrt{2}$ . Полученные при этом значения  $E_{0,D}$  и  $K_D/K_N$  обнару-

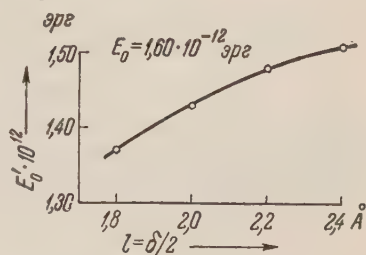


Рис. 1. Зависимость энергии активации от ширины барьера при  $E_0 = 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг

Разряд  $H_3O^+ \cdot E_0 = 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг

Таблица 2

$l = \delta/2, \text{ \AA}$	$T = 273^\circ, i^{кл} = 3,71 \cdot 10^{-19}$			$T = 373^\circ, i^{кл} = 3,21 \cdot 10^{-14}$			$E_{0,n} \cdot 10^{12}, \text{ эрг}$	$K_N^{кл}/K_N^{**}$
	$i = i' + i''$	$i'/i$	$i''/i^{кл}$	$i = i' + i''$	$i'/i$	$i''/i^{кл}$		
2,2	$1,43 \cdot 10^{-18}$	0,86	0,52	$5,20 \cdot 10^{-14}$	0,60	0,65	1,48	6,0
2,3	$1,18 \cdot 10^{-18}$	0,80	0,64	$4,88 \cdot 10^{-14}$	0,55	0,67	1,50	4,5
2,4	$9,86 \cdot 10^{-19}$	0,77	0,66	$4,57 \cdot 10^{-14}$	0,53	0,67	1,51	3,6

\* «Туннельный ток»  $i' = \frac{1}{kT} \int_0^{E_0} W(U) e^{-U/kT} dU$ , «квазиклассический ток»  $i'' =$

$= \frac{1}{kT} \int_{E_0}^{\infty} W(U) e^{-U/kT} dU$ . \*\* Точность вычисления примерно 5%.

живают хорошее согласие с опытом (3). То же самое относится, как видно из табл. 4, к значениям коэффициента разделения  $H$  и  $Ds = (i_H/i_D)\eta, t, c$ , которые по опытным данным ряда авторов (3, 6, 7) для ртути близки к 3 (при  $T = 298^\circ$ ). Эти результаты показывают, что несомненно барьер Экарта высотой  $1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг и шириной  $4,6-4,8 \text{ \AA}$  можно считать вполне эквивалентным реальному барьеру при разряде  $H_3O^+$  и  $D_3O^+$  при  $\eta = 0$ , хотя эта ширина примерно в 3 раза больше толщины двойного слоя\*\*\*.

\* Значению  $E_0 = 1,5 \cdot 10^{-13}$  эрг отвечает по графику  $\delta = 4,6 \text{ \AA}$ .

\*\* Точность вычисления плотности тока  $i$  по уравнению (4) составляет примерно 1%.

\*\*\* При  $E_0 > 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг и соответствующих значениях  $\delta$  расхождение между вычисленными и опытными значениями  $E_{0,D}$ ,  $K_D/K_N$  и  $s$  для ртутного катода становится больше в связи с тем, что  $K_N^{кл}/K_N$  принимает большие значения ( $> 5$ ). Например, при  $E_0 = 1,7 \cdot 10^{-12}$  эрг и  $\delta = 3,8 \text{ \AA}$  получается  $K_N^{кл}/K_N = 10$  (табл. 1), причем  $E_{0,D} = 1,65 \cdot 10^{-12}$  эрг ( $23,8$  ккал/моль),  $K_D/K_N = 4,5$ ,  $s = 8$  ( $T = 273^\circ$ ). Значение  $K_N^{кл}/K_N \approx 4$  (табл. 2) следует считать самым лучшим; при  $K_H = 1 \cdot 10^4 \text{ а/см}^2$  (3) это дает  $K_H^{кл} = 4 \cdot 10^4$  в хорошем согласии с вычислением Темкина (2).

Разряд  $D_3O^+ \cdot E_0 = 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг

$l = \delta/2, \text{ \AA}$	$T = 273^\circ, i^{KL} = 2,62 \cdot 10^{-19}$			$T = 373^\circ, i^{KL} = 2,27 \cdot 10^{-14}$			$E'_{0,D} \cdot 10^{12},$ эрг	$K_D/K_H^{**}$
	$i = i' + i''$	$i'/i$	$i''/i^{KL}$	$i = i' + i''$	$i'/i$	$i''/i^{KL}$		
2,2	$3,62 \cdot 10^{-19}$	0,55	0,62	$2,45 \cdot 10^{-14}$	0,35	0,64	1,56	3,0
2,3	$3,19 \cdot 10^{-19}$	0,49	0,63	$2,33 \cdot 10^{-14}$	0,31	0,70	1,57	2,4
2,4	$3,12 \cdot 10^{-19}$	0,46	0,63	$2,28 \cdot 10^{-14}$	0,30	0,70	1,57	1,9

\* Точность вычисления примерно 5%.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что роль квантовомеханических эффектов просачивания сквозь барьер и отражения над барьером очень значительна: фактически все частицы имеют неклассическое поведение, так как они проходят в области энергий  $1,2—1,8 \cdot 10^{-12}$  эрг, в которой  $W(U) < 1$  \*. Плотность «туннельного тока»  $i'$  составляет примерно от 55% (при  $T = 373^\circ$ ) до 80% (при  $T = 273^\circ$ ) общей плотности тока  $i$  для  $H^+$  и соответственно от 30 до 50% для  $D^+$  \*\*.

Таблица 4

 $E_0 = 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг

$l = \delta/2,$ Å	$s = i_H/i_D$		
	$T = 273^\circ$	$T = 298^\circ$	$T = 373^\circ$
2,2	4,0	3,3	2,4
2,3	3,7	3,2	2,1
2,4	3,1	2,7	2,0

Разница в нулевых энергиях колебания  $U_H^0—U_D^0$  практически не оказывает влияния на значения  $i$  в уравнении (4), так как замена нижнего предела интеграла  $U_D^0 = 0$  на  $U_H^0 = 1,08 \cdot 10^{-13}$  эрг не изменяет заметно его.

Можно считать, что при реальном барьере роль туннельного эффекта не меньше, а может быть, и больше, чем при эквивалентном барьере Экарта \*\*\*: разница в нулевых энергиях  $H^+$  и  $D^+$  наверное имеет и в этом случае малое влияние, независимо от меньшей ширины его основания.

Кафедра физической химии и электрохимии  
Химико-технологического института  
София, Болгария

Поступило  
10 IX 1958

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ст. Г. Христов, Ann. Univ. Sofia, Fac. Phys.-Math., 42, 2, 69 (1945—1946); 42, 2, 63 (1946—1947); C. R. Acad. Bulg. Sci., 1, 43 (1948); Zs. Elektrochem., 62, 567 (1958).  
<sup>2</sup> М. И. Темкин, Тр. Совещ. по электрохимии, М., 1953, стр. 181. <sup>3</sup> В. Post, C. F. Hiskay, J. Am. Chem. Soc., 72, 4203 (1950); 73, 161 (1951). <sup>4</sup> R. P. Bell, Proc. Roy. Soc., A, 139, 466 (1933). <sup>5</sup> C. Eckart, Phys. Rev., 35, 1303 (1930).  
<sup>6</sup> J. Horvut, G. Okamoto, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 28, 231 (1936); цит. по А. И. Бродскому, Химия изотопов, М., 1957. <sup>7</sup> А. Еускен, K. Watzler, Zs. phys. Chem., (A), 174, 273 (1936).

\*  $W(U)$  достигает значения  $\approx 1$  при  $U \approx 1,8 \cdot 10^{-12}$  эрг (для  $H$  и  $D$ ). Подынтегральная функция в уравнении (4) имеет максимум при  $U = 1,55—1,60 \cdot 10^{-12}$  эрг для  $H$  и при  $U = 1,60—1,63 \cdot 10^{-12}$  эрг для  $D$  (максимум смещается с изменением температуры).

\*\* Интересно отметить, что при  $T = 373^\circ$ ,  $i_D \approx i_D^{KL}$ , так как эффекты просачивания и отражения (над барьером) почти полностью компенсируют друг друга:  $i'/i + i''/i^{KL} = 1$ .  
 \*\*\* Если «длина туннеля» при всех значениях энергии для реального барьера меньше, чем для эквивалентного барьера Экарта, то высота его должна быть больше  $1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг, чтобы получилось то же значение плотности тока; если высота обоих барьеров примерно одинакова, т. е.  $E_0 \approx 1,6 \cdot 10^{-12}$  эрг (она должна быть больше  $1,56 \cdot 10^{-12}$  эрг!), то, так как «длина туннеля» в нижних частях реального барьера меньше, чем для барьера Экарта, она будет больше в верхних частях его, так что максимум подынтегральной функции в уравнении (4) будет соответствовать меньшему значению энергии. И в том и в другом случаях относительное участие туннельного эффекта, т. е. величина  $i'/i$ , будет больше для реального барьера, чем для эквивалентного барьера Экарта.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

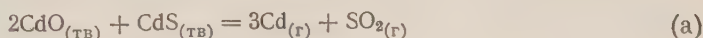
А. И. ОКУНЕВ, А. К. КИРЬЯНОВ и Б. И. СЕРГИН

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИД КАРБИДА  
С СУЛЬФИДОМ КАРБИДА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 6 X 1958)

Условия равновесия при взаимодействии окиси и сульфида кадмия экспериментально не изучены. Это взаимодействие имеет большое практическое значение при анализе вопросов, связанных с поведением кадмия в пирометаллургических процессах. В частности, оно полностью определяет переход кадмия в газовую фазу при бессеменовании штейнов, плавке во взвешенном состоянии, циклонной плавке и др. Ранее при анализе этих вопросов использовались расчетные данные.

В настоящем сообщении кратко излагаются результаты экспериментального исследования условий равновесия реакции



и сравниваются с расчетными данными.

Термодинамический анализ реакции (а) выполнялся методом Темкина — Цварцмана (1) с использованием термодинамических данных (2,3), приведенных в табл. 1.

Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Экспериментальное изучение условий равновесия реакции (а) выполнялось, как и ранее (5), при помощи продувки нейтрального газа над реакционной смесью химически чистых кристаллических CdO и CdS, взятых в стехиометрическом отношении. Скорости газового потока подбирались такими, чтобы состав газовой фазы отвечал равновесному. Скорость газового потока была 0,3 л/час при 700° и 0,24 л/час при 940°С. Испытания производились в пределах 700—940°С. Равновесный состав газов определялся по убыли в весе навески. Навеска

реакционной смеси во всех случаях составляла 1,5625 г. Продолжительность опытов составляла 30 мин.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные и рассчитанные по ним константы равновесия и изменение изобарного потенциала системы и давления паров кадмия при температурах опыта.

Таблица 1

Исходные термодинамические данные

Соединение	$\Delta H_{298^\circ}$	$S_{298^\circ}$	$C_p = a + bT - c'T^{-2}$			Темпер. интервал, °С
			a	b · 10 <sup>3</sup>	c' · 10 <sup>-5</sup>	
CdO	—62200	13,1	9,65	2,08	—	298—1200
CdS	—54500	16,5	12,90	0,90	—	298—1273
Cd <sub>(г)</sub>	+26750	40,07	4,97	—	—	—
SO <sub>2</sub>	—70940	59,25	13,35	0,22	—0,650	298—2000

Таблица 2

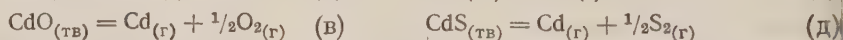
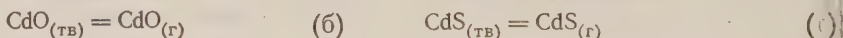
Изменение изобарного потенциала, константы равновесия и равновесных значений  $P_{\text{Cd}}$  реакции (а) по расчетным данным

T-ра, °С	$\Delta Z_T^\circ$	lg K <sub>p</sub>	K <sub>p</sub>	P <sub>Cd</sub>
700	40212	—9,033	9,18 · 10 <sup>-10</sup>	7,26 · 10 <sup>-3</sup>
800	27749	—5,653	2,22 · 10 <sup>-6</sup>	5,08 · 10 <sup>-2</sup>
900	15378	—2,865	1,36 · 10 <sup>-3</sup>	2,53 · 10 <sup>-1</sup>
1000	3092	—0,531	2,94 · 10 <sup>-1</sup>	9,70 · 10 <sup>-1</sup>

Изменение изобарного потенциала, константы равновесия и равновесных значений  $P_{\text{Cd}}$  реакции (а) по экспериментальным данным

Т-ра, °С	Расход азота при темпера- туре опыта, мг/мин	Линейная скорость азота при т-ре опыта, см/мин	Убыль навески за время опыта, мг	Степень протекания реакции, %	$\Delta Z_T^0$	$\lg K_p$	$K_p$	$P_{\text{Cd}}$
700	17,8	10,05	6,38	0,368	39703	-8,95	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$7,62 \cdot 10^{-3}$
700	17,8	10,05	6,40	0,369		-8,90	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$7,83 \cdot 10^{-3}$
760	16,6	9,38	19,40	1,240		-6,84	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$
760	16,90	9,55	21,00	1,370	32816	-6,73	$1,87 \cdot 10^{-7}$	$2,73 \cdot 10^{-2}$
850	16,50	9,33	107,20	6,92		-4,02	$9,60 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$
850	16,10	9,10	93,70	6,18		-4,24	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-1}$
940	13,75	7,77	459,90	35,60	11192	-2,08	$8,95 \cdot 10^{-3}$	$4,05 \cdot 10^{-1}$
940	14,20	8,02	489,00	35,25		-2,00	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-1}$

При расчете величин  $\Delta Z_T^0$  и  $K_p$  необходимо было оценить при взаимодействии по реакции (а) влияние других процессов, например:



Давления сублимации и диссоциации окиси кадмия во много раз меньше давлений сублимации и диссоциации сульфида кадмия. Поэтому для оценки влияния этих процессов на взаимодействие по реакции (а) достаточно учесть процессы (г) и (д). Влияние этих процессов может быть учтено исходя из экспериментальных данных по сублимации и диссоциации сульфида кадмия<sup>(5)</sup>.

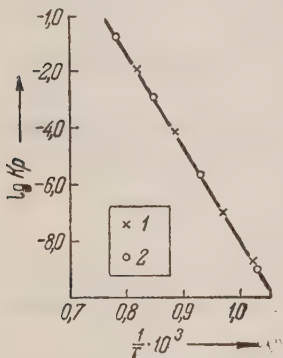


Рис. 1. Зависимость константы равновесия реакции (а) от температуры. 1 — экспериментальные данные, 2 — расчетные данные

Сравнение значений  $\Delta Z_T^0$ ,  $K_p$  и  $P_{\text{Cd}}$  реакции (а), рассчитанных с учетом протекания процессов (г) и (д) с соответствующими величинами, рассчитанными без учета побочных процессов, показывает, что выход продуктов по побочным процессам находится в пределах ошибки экспериментов и их влиянием можно пренебречь. Так, например, константы равновесия реакции (а) без учета побочных процессов при 760 и 940°С оказались соответственно равными  $1,46 \cdot 10^{-7}$  и  $8,95 \cdot 10^{-3}$  против  $1,34 \cdot 10^{-7}$  и  $8,90 \cdot 10^{-3}$ , полученных с учетом побочных процессов.

Изменение энтальпии системы при 298°К ( $\Delta H_{298}^0$ ), рассчитанное из экспериментальных данных, оказалось равным 162400 кал/моль, против 168200 кал/моль согласно калориметрическим измерениям.

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнениями:

$$\Delta Z_T^0 = 159350 - 122,83 T, \quad \lg K_p = -\frac{35413}{T} + 27,45.$$

На рис. 1 сопоставлены расчетные и экспериментальные величины константы равновесия реакции (а).

Уральский научно-исследовательский  
и проектный институт медной промышленности

Поступило  
4 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, 1953. <sup>2</sup> О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954. <sup>3</sup> Н. П. Диев, А. И. Окунев, ДАН, 97, № 1, 301 (1954). <sup>4</sup> А. И. Окунев, Л. А. Половина, ДАН, 107, № 1, 97 (1956). <sup>5</sup> А. Д. Погорелый, ЖФХ, 22, 731 (1948)

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. В. РУДНЕВА

## О СОСТАВЕ И УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ТАГИРОВИТА

(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 IX 1958)

Широкое распространение в промышленных высокотитановых шлаках установленной нами фазы твердых растворов между минералами группы ильменита —  $Ti_2O_3$  <sup>(1)</sup> явилась основанием для проведения более полного изучения ее химического состава, структуры и условий образования.

В память металлурга Кирима Хасановича Тагирова эта фаза названа нами тагировитом.

Таблица 1

Химический состав выделенной из шлаков фазы тагировита

Окисел	Обр. № 133		Обр. № 137		Обр. № 164		Обр. № 218		Обр. № 3353 (2)	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
SiO <sub>2</sub>	1,10		0,6		1,14		0,9		0,00	
TiO <sub>2</sub>	31,44	31,9	24,19	22,8	27,08	25,7	28,73	27,4		15,55
TiO <sub>2</sub>										
(общий)									92,67	
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,36	35,8	54,7	59,9	45,40	49,1	45,98	47,4	66,95	69,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,46	8,3	6,11	6,7	7,49	8,1	8,73	9,0	6,48	6,50
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									0,34	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										0,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									1,03	
FeO	0,53	0,5	1,34	1,4	1,19	1,3	2,83	2,9		0,93
MnO									0,35	0,35
MgO	8,65	9,5	8,37	9,1	8,65	9,4	9,05	9,4	6,83	6,87
CaO	1,93		2,40		2,32		1,55		0,17	
TiO	12,78	14,0			5,95	6,4	3,8	3,9		
Σ	96,25	100,0	97,71	100,0	99,22	100,0	101,57	100,0	102,66	100,00

Примечание. а — по данным химического анализа; б — расчетный химический состав за вычетом SiO<sub>2</sub> и CaOTiO<sub>2</sub>.

В табл. 1 приводится химический состав тагировита, выделенного из образцов промышленных высокотитановых шлаков, а также химический состав образца «розовой фазы» (№ 3353), заимствованный из работы В. В. Лавина и др. <sup>(2)</sup>. Разделение минеральных фаз высокотитановых шлаков проводилось Т. Я. Малышевой сначала путем центрифугирования в жидкости Клеричи для отделения тагировита от аносовита и стекла, а затем химическим методом <sup>(3)</sup> с целью растворения остатков стекла, образующего спрессовки с тагировитом. Химические анализы тагировита сделаны А. А. Роговской.

При рассмотрении химического состава тагировита обращает на себя внимание обязательное и довольно постоянное содержание окиси алюминия в среднем около 6—7%), что указывает на более сложный, чем предполагалось ранее <sup>(1)</sup>, состав твердых растворов, с изоморфным замещением ионов  $Ti^{3+}$  ионами  $Al^{3+}$ . Близость кристаллической структуры полтораокси титана и алюминия (корундовый тип) обуславливает широкое распростра-



нение твердых растворов  $(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3$  также в составе многих других титановых минералов, как, например, в полутораокиси титана, кристаллизующейся из высокоглиноземистых титановых расплавов <sup>(4)</sup>, в аносовите <sup>(2,3)</sup> : титан-авгите <sup>(5)</sup>.

Т а б л и ц а 2

Расчет химического состава тагировита

№ обр.	Молекулярные количества (их соотношения)			Формула
	$\text{TiO}_2$	$(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3$	$(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$	
133	399 (10)	697 (17)	462 (12)	$10 [(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ti}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2] \cdot 17 [(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3] + \text{TiO} (4,0\%)^*$
137	285 (12)	472 (19)	245 (10)	$10 [(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2] \cdot 19 [(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3] + 2\text{TiO}_2 (3,2\%)^*$
164	321 (10)	420 (13)	351 (11)	$10 [(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2] \cdot 13 [(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3] + \text{TiO} (1,9\%)^*$
218	342 (4)	417 (5)	334 (4)	$4 [(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2] \cdot 5 [(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3]$
3353 <sup>(2)</sup>	194 (1)	548 (3)	187 (1)	$[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}) \text{O} \cdot \text{TiO}_2] \cdot 3 [(\text{Ti}, \text{Al}, \text{V})_2\text{O}_3]$

\* Избыточное количество после расчета формулы тагировита.

Расчет химического состава тагировита на его структурные составляющие (см. табл. 2) показывает, что первоначальное представление о его химической природе <sup>(1)</sup> оказалось правильным.

Совершенно точное совпадение соотношений компонентов тагировита с установленной формулой наблюдается в тех именно образцах, которые отличаются как наибольшей чистотой отделения от примесей, так и наиболее близкой к 100% суммой химического анализа (образцы №№ 218, 3353). В образцах, где оба перечисленные условия соблюдаются менее строго, при расчетах химических анализов на состав тагировита обнаруживается небольшое избыточное количество  $\text{TiO}$  или  $\text{TiO}_2$  (от 1,9 до 4,0%, см. табл. 2).

Т а б л и ц а 3

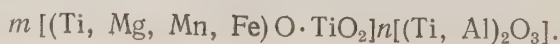
Сравнение межплоскостных расстояний тагировита с эталонами  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  для наиболее интенсивных отражений ( $d$ , Å)

$hkl$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	Тагировит (обр. № 164)	$\text{FeOTiO}_2$
211 }	2,68	2,73	2,73
110 }	2,52	2,53	2,53
111 }	2,23	2,21	2,21
200 }	1,85	1,86	1,86
210 }	1,68	1,70	1,72
310 }	1,49	1,50	1,50
211 }	1,47	1,47	1,46

тагировита от шлака и недостаточной точности определения низших окислов титана, чем за счет особенностей химической природы самого вещества.

Дополнительным подтверждением правильности установленной ранее структуры тагировита являются результаты рентгеновского исследования чистой фазы, проведенного М. С. Модель. В табл. 3 приведены сравнительные данные по размерам элементарной ячейки  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , тагировита и ильменита, из которых видно, что межплоскостные расстояния тагировита занимают промежуточное положение по сравнению с межплоскостными расстояниями конечных членов ряда твердых растворов  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ .

Таким образом, совокупность результатов оптического <sup>(1)</sup>, химического и рентгенографического исследований позволяет установить формулу тагировита в виде:



Хорошее совпадение соотношений компонентов с формулой тагировита обнаруживает также образец № 3353 «розовой фазы», состав которого заимствован нами из работы В. В. Лапина и др. (2). Отношение суммы молекулярных количеств  $MgO + FeO + MnO$  к молекулярному количеству  $TiO_2$  точно соответствует здесь 1 : 1 (см. табл. 2), из чего видно, что перечисленные окислы не образуют с  $TiO_2$  условного компонента  $m(Mg, Fe, Mn)O \cdot nTiO_2$ , как предполагают авторы работы (2), а полностью отвечают структурной составляющей ильменита  $[(Mg, Fe, Mn)O \cdot TiO_2]$ . Расчеты двух других образцов «розовой фазы», описанных в цитированной статье (2), не приводятся нами по той причине, что весьма низкое содержание в них окислов железа, магния и марганца (во всех случаях ниже 1,55%) не превышает предела точности химического определения низших окислов титана (1,5%, см. выше) и чистоты отделения этой фазы от шлака. Это показывает, что примеси  $FeO$ ,  $MgO$  и  $MnO$  с равным правом могут присутствовать здесь как в составе «розовой фазы», так и в остатках стекла, не полностью удаленных при центрифугировании образцов.

Наблюдения показали, что в промышленных шлаках выпадение тагировита из расплава не столько зависит от содержания в шлаках  $TiO_2$ , сколько от условий плавки. Так, например, наиболее широкая область шлаков, содержащая наряду с аносовитом тагировит, наблюдается при плавке на агломератах и соответствует содержанию  $TiO_2$  в шлаках от 68 до 80%. Факт наиболее широкого распространения тагировита при плавке на агломератах, т. е. при режимах плавки без предварительного восстановления окислов железа в твердой фазе, свидетельствует о том, что образованию этой фазы способствуют совместные процессы восстановления при высоких температурах окислов железа и окислов титана в жидкой фазе и что ее высокая температура кристаллизации ( $\sim 1700^\circ$ ) должна ограничивать процесс дальнейшего восстановления окислов железа до металла.

Дополнительные данные об условиях образования и состава тагировита были получены при исследовании фазовых превращений в процессе восстановления ильменитовых концентратов.

Опыты по восстановлению ильменитовых концентратов Кусинского месторождения проводились В. И. Соловьевым во вращающейся трубчатой печи с углом наклона  $1,5^\circ$ . Количество восстановителя (нефтяного кокса или малозольного антрацита) составляло 10% от веса концентрата. Температура опытов была 900, 1000, 1150, 1200 и  $1250^\circ$  при длительности, равной 20—30 мин.

Петрографическое исследование продуктов восстановления ильменитовых концентратов позволило установить, что в зернах ильменита, восстановленных до  $1000^\circ$  и выше, наблюдается появление параллельно расположенных веретенообразных полосочек и окантовок, состоящих из вещества, отличающегося от ильменита более интенсивным цветным эффектом анизотропии и резко выраженным двуотражением от светло-желтого розовато-коричневого цвета (рис. 1). Оптические свойства новообразующегося вещества совершенно аналогичны фазе твердых растворов  $Ti_2O_3$  на основе структуры ильменита, т. е. тагировита, обнаруженного нами

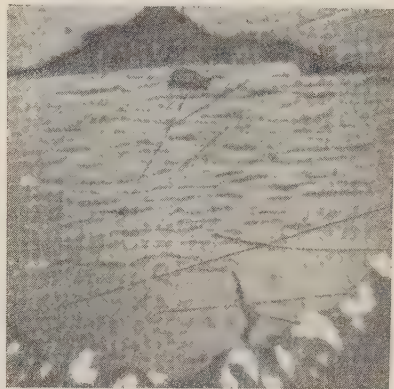


Рис. 1. Ильменитовый концентрат, восстановленный при  $1000^\circ$ . На фоне неизмененного ильменита веретенообразные прожилки твердых растворов  $m(FeO \cdot TiO_2)n Ti_2O_3$  (в центре). Внизу скопления  $Fe$  (белое). Отраженный свет.  $300\times$



в железистом шлаке (1). Одновременно с выпадением описанной фазы в образце наблюдается новообразование корольков и скоплений металлического железа. При повышении температуры восстановления ильменита до 1150—1250° наряду с новообразованиями тагировита наблюдаются образования кристаллов аносовита, обычно располагающихся в периферической

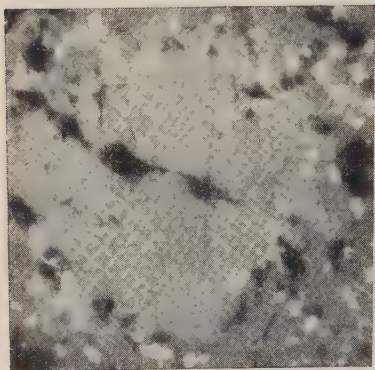


Рис. 2. Ильменит, восстановленный при 1250°. В центре участок неизмененного ильменита с прожилками тагировита. По периферии широкая кайма кристаллов аносовита (серое) и скоплений Fe (белое). Отраженный свет. 300×

части зерна и окружающих широкой каймой вещество неизменного ильменита, пересеченного параллельными прожилками тагировита (рис. 2).

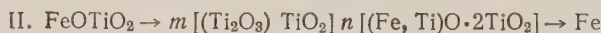
Проведенное М. С. Модель рентгеновское исследование образцов полувосстановленного ильменита, в которых петрографически ясно различалось присутствие 4 минеральных фаз — остаточного вещества ильменита, полосочек и окантовок тагировита, аносовита и корольков железа — подтвердило присутствие только 3 структурных составляющих — ильменита, аносовита и металлического железа. На основании этого можно сделать вывод, что упомянутые образования действительно имеют структуру ильменита, а их оптические различия от ильменита обусловлены изоморфным содержанием в ильмените полутораоксида титана.

Раскрытие природы промежуточного соединения, образующегося при реакции восстановления ильменитовых кристаллов

позволяет наметить два пути восстановления окислов титана и окислов железа, идущих при 1000—1150 и выше 1150°.



тагировит  
т-ра восстан. 1000—1150°



аносовит  
т-ра восстан. 1150° и выше

Можно думать, что более низкая температура образования фазы тагировита по сравнению с аносовитом при процессе восстановления ильменитовых зерен объясняется главным образом тем, что в первом случае для образования тагировита не требуется существенной перестройки структуры ильменитовых кристаллов, тогда как во втором случае преобразование связано с полным разрушением гексагональной структуры ильменита образования ромбической структуры аносовита, что, естественно, требует более высокой температуры восстановления.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
18 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Руднева, М. С. Модель, Т. Я. Малышева, ДАН, 115, № 4 (1957).
- <sup>2</sup> В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, О. П. Острогорская, ДАН, 109, № 4 (1956).
- <sup>3</sup> А. В. Руднева, Т. Я. Малышева, ДАН, 115, № 4 (1957).
- <sup>4</sup> Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Тр. Инст. геологич. наук АН СССР, в. 12, петрограф. сер. № 37 (1950).
- <sup>5</sup> А. П. Цветков, Тр. Инст. геологич. наук АН СССР, в. 138, Петрограф. сер. № 41 (1951).
- <sup>6</sup> Л. И. Веселаго, Журн. анал. хим., 12, в. 3 (1957).
- <sup>7</sup> Л. И. Веселаго, Журн. анал. хим., 13, в. 5, 561 (1958).



И. Н. СТЕПАНОВ

# СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ КАК ОДИН ИЗ ФАКТОРОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕССОВИДНЫХ МЕЛКОЗЕМИСТЫХ ТОЛЩ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 18 XI 1958)

В условиях высокогорий Тянь-Шаня происходит разрушение скальных пород и накопление продуктов выветривания в виде мелкозема. Полагают, что накопление мелкозема обязано прямому сносу продуктов выветривания горных пород дождевыми потоками или ветром в понижения склонов. Наши исследования в Западном Тянь-Шане показали огромную роль снежников в накоплении мелкоземистых толщ. Снежники, принимая на себя эоловые продукты выветривания скальных пород и пыль, принесенную господствующими ветрами с предгорий, способствуют их переотложению в отрицательных формах рельефа и в теневых экспозициях склонов. Рельефообразующее же значение дождевых вод в высокогорье сводится до минимума, так как атмосферные осадки выпадают здесь круглый год в виде снега и града, а не дождевой влаги. Снежники, покрывающие колоссальные поверхности склонов альпийского пояса, имеют высокую удельную поверхность и пористость; вследствие охлаждения прилегающих к ним слоев воздуха у поверхности снежников создаются условия «застойного режима»: воздух становится плотным, малоподвижным. Это благоприятствует осаждению на поверхности снежников, эоловых частиц.

С I VI по 10 X в горах Западного Тянь-Шаня нами проводился учет количества осевших на 1 м<sup>2</sup> поверхности снежника твердых эоловых частиц путем выпаривания воды из слоя снега толщиной 3—4 мм и последующего взвешивания осадка. Данные наблюдений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Место взятия снежикового осадка (хребет, вершина или урочище)	Абсолютная высота, м	Время взятия осадка	Количество твердого осадка с 1 м <sup>2</sup> снега, г
Каржантау, Ак-таш	2400	Начало июня	10
Угамский, Кайнар-Сай	2100	Конец июня	14
Коксуйский, Алям	2100	Начало июля	16
Чаткальский, Малый Май-дан-Тал	2800	Конец июля	17
Пскемский, Баркрак-Сай	3500	Середина августа	19
Майдантальский, Текеч	3200	Начало сентября	22
Чаткальский, Адрашан	3000	Середина сентября	23
Чаткальский, Кизил-Нура	3100	Начало октября	25

При пересчете на 1 км<sup>2</sup> поверхности снега вес содержащихся в нем твердых эоловых частиц окажется равным 10—25 т, а в 1 м<sup>3</sup> снежника при тех же условиях — 1—2,5 кг. Заметим, что одна из наиболее мутных рек Тянь-Шаня — Нарын, при выходе ее из Ферганской долины, несет 1,09 кг твердых частиц в 1 м<sup>3</sup> воды (<sup>1</sup>). При сравнении этих величин видна огромная роль снежников в накоплении эоловых частиц.

Микроскопические исследования позволили обнаружить близость минерального состава осадка снежника с окружающими горными породами.

Так, на Майдантальском хребте (абсолютная высота 3200 м) на поверхности снежника находились продукты разрушения близлежащих скальных пород — мелкозернистого гранодиорита: угловатые и слабоокатанные зерна кварца, эпидот, гранат, хлоритизированный биотит, калиевый полевошпат, примазки кальцита. Минералогическое сходство снежниковых осадков и горных пород доказывает, что основным очагом возникновения эоловых твердых частиц являются скальные выходы альпийского пояса, дающие обильное количество тонкого обломочного материала, возникшего в результате физического и биологического выветривания. На поверхность снежников ветром приносятся продукты разрушения и развевания морен, ледниковой мути, поверхности почво-грунтов *in situ*, остатки полуразложившейся растительности.

Минералогические определения показали присутствие на поверхности снежников эоловой пыли предгорных равнин. Это в основном глинные минералы, обломки мелких кристалликов кальцита, тонкие пластинки слюды. Факт осаджения на вершине Арасан-Сая и на перевале Чаткал на поверхности снежников малиновой эоловой пыли (по-видимому, продуктов развевания красных третичных глин предгорий) отмечает С. Ф. Машковцев (2).

Доля эоловой пыли, принесенной с предгорий, в снежниковых осадках по нашему мнению, сравнительно невелика, но значение ее велико, так как она содержит карбонатные частицы.

Определение механического состава твердого осадка снежников среднегорий, проведенное по методу Н. А. Качинского, дало в среднем такие величины: 10% среднего и мелкого песка (1—0,05 мм), 65% крупной пыли (0,005—0,001 мм) — лессовой фракции, 20% средней и мелкой пыли (0,01—0,005 мм), 5% ила (<0,001 мм). В снежниках высокогорий преобладали фракции среднего и мелкого песка; повысилось содержание ила.

В зимний период года крупные твердые частицы под действием силы тяжести погружаются в толщу снежника, претерпевают при этом физические и отчасти и биохимические изменения и откладываются на поверхности почво-грунтов.

Весной и летом при медленном таянии снежника, что наблюдается на склонах теневых экспозиций и в понижениях рельефа местности, твердые частицы скапливаются у его краев в виде черной пленки. Эта пленка при последовательном стаивании кромки снежника прерывистыми рядами оседает на поверхность скальных грунтов или почвы в виде «наилка» и образует хрупкую, пористую корочку лессовидного облика (содержание крупной пылевой фракции более 30%) толщиной 1—3 мм. Удельный вес твердой фазы земляных корочек равен 2,70, они слабо гумусированы и в основной массе бескарбонатны. Однако земляные корочки, взятые нами с Пскемского хребта (абсолютная высота 3500 м), содержали  $\text{CaCO}_3$  25%, хотя окружающие почвы были выщелочены на большую глубину. Значительное содержание карбонатов в этих корочках объясняется большим распространением здесь известняков.

Со временем земляные корочки разрушаются атмосферными агентами и растительностью, смешиваются с верхним слоем почво-грунтов, способствуя таким образом наращиванию их толщ. Земляные корочки, собранные нами с 1 м<sup>2</sup> поверхности земли на Чаткальском хребте (абсолютная высота 2800 м), весили 350 г, — в переводе на 1 км<sup>2</sup> это 350 т.

Тщательное изучение вопроса о происхождении мелкоземистых лессовидных толщ при помощи снегового покрова поможет полнее раскрыть некоторые стороны генезиса лесса.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Шульц, Зап. Всесоюз. геогр. общ. Нов. сер., 8 (1949). <sup>2</sup> С. Ф. Машковцев, Матер. по общ. и прикл. геол., Л., в. 147 (1930).

Л. Н. БОТВИНКИНА

## О ВЫДЕЛЕНИИ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЙ СЛОИСТОСТИ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 6 XI 1958)

Под слоистостью в геологии обычно понимается первичная неоднородность осадка, налегание его «слой за слоем», т. е. явление, казалось бы, полностью связанное только с процессом седиментации, одновременное последнему. Диагенез же — это процесс последующего превращения осадка в горную породу, т. е. происходящий после образования слоев. И тем не менее, в ряде случаев геолог называет слоем результат диагенетических процессов. Например, если в разрезе в толще известняков отчетливо виден хорошо выдержанный слой доломита достаточно большой мощности, то он безусловно будет выделен как слой или пласт даже в том случае, если он образовался не в результате первичного выпадения, а путем замещения кальцита доломитом. Для этого надо лишь, чтобы направление его границ совпадало с направлением общего напластования.

Подобных примеров можно привести очень много. Таким образом, следует признать, что результат одного процесса (диагенеза) определяется термином, связанным с процессом иного порядка, протекавшим в иное время (седиментогенезом). Для таких случаев, в отличие от первичной (седиментационной) слоистости, и можно рекомендовать термин «диагенетическая слоистость» \*.

Явление диагенетической слоистости может быть названо слоистостью потому, что хотя слои и образуются в процессе диагенеза, но располагаются они не случайно, а там, где возможности для этого были подготовлены еще в процессе седиментации, именно потому диагенетический слой и занимает положение слоя: первичная слоистость служила как бы отправным пунктом для последующего диагенетического изменения осадка. Например, либо вдоль верхней границы слоя существуют условия, благоприятные для его изменения, либо первичный слой был обогащен каким-либо веществом (например, органическим), способствовавшим протеканию здесь определенных химических процессов, либо первичный слой был более пористым, чем соседние, что создало возможность для концентрации в порах какого-нибудь вещества, либо граница двух слоев явилась водоупором, благодаря чему в одном из них началось выпадение из раствора, и т. д.

Таким образом, диагенетическая слоистость является результатом двух процессов, протекавших в разное время: один — это образование слоя, второй — это его последующее преобразование, но в пределах существующих плоскостей наложения и связанное с первичным характером слоя. В большинстве случаев эта слоистость образуется в результате различных химических (и биохимических) реакций и, таким образом, является слоистостью хомогенной. Диагенетическую слоистость можно разделить на несколько типов, в зависимости от причин, ее обуславливающих.

Слоистость изменения (условий) появляется потому, что в определенной части слоя (чаще всего — у верхней границы осадка с вышележащей средой) происходит его преобразование. Примером могут служить микрозоны превращения, выделенные в илах Б. В. Перфильевым <sup>(4)</sup>, или же тонкая слоистость озерных илов за счет окисления верхней части слоев осадка, описанная К. К. Гильзенем <sup>(3)</sup>.

\* Впервые такое выражение было употреблено Бринкманом <sup>(7)</sup>.



Слоистость замещения или перераспределения обусловлена перераспределением вещества и концентрацией его в наиболее благоприятных для этого слоях или частях слоев. Этот тип слоистости тесно связан с образованием пластовых конкреций, располагающихся в породе параллельно плоскостям наложения. Их расположение либо придает слоеватость неслоистой породе, либо подчеркивает первичную слоистость. Но в других случаях они образуют конкреционные прослои и даже самостоятельные слои диагенетического происхождения.

При этом нельзя говорить (как это часто делают), что слоистость является результатом послонной концентрации выделений, например сидерита. Наоборот, послонная концентрация того или иного вещества (вторичная) есть результат первичной слоистости, лишь более явно проявляющейся в результате диагенеза.

К диагенетической слоистости замещения относятся и упомянутые выше слои вторичного доломита в известняке, образовавшиеся путем замещения, а также все другие случаи образования слоев в результате перераспределения веществ, находящихся в осадке, в ходе различных химических реакций<sup>(5, 6)</sup>.

В данной статье мы не будем касаться интересного вопроса об определении времени образования конкреций, в зависимости от их соотношения со слоями. Здесь необходимо лишь упомянуть, что далеко не всегда конкреции, секущие слои, являются более поздними, чем расположенные параллельно им. Например, конкреции сидерита, развивающиеся по корневым остаткам, могли возникать на очень раннем этапе диагенеза, когда начинавшее разлагаться органическое вещество корня создавало условия, благоприятные для выделения сидерита. Эти конкреции обязательно будут пересекать слои, в то время как другие конкреции, более поздние, но развившиеся по слоевым границам, будут залегать параллельно общему наложению.

Слоистость выпадения связана с выпадением веществ, мигрирующих в растворенном виде при попадании растворов (извне) в слои, способствующий этому выпадению или препятствующий дальнейшему движению раствора с той же концентрацией. Примером слоистости такого типа может служить пласт сильно пиритизированного песчаника на границе песчаников и дикийонемовых сланцев Эстонии, образованный в результате перемещения вниз сульфидов железа из сланцев, содержащих большое количество рассеянного пирита. К этому же типу слоистости выпадения относится и слоистость, обусловленная цементацией рыхлого осадка каким-либо веществом, привнесенным извне в стадию диагенеза.

Если слоистость замещения обычно образуется внутри осадочных слоев, то слоистость выпадения больше приурочивается к границам слоев первичного осадка. Диагенетическое выпадение осадка часто не образует самостоятельных слоев, а только подчеркивает первичную слоистость. При этом не следует забывать, что слоистость выпадения, если она не приурочена строго к границам первичных слоев, может дать ложную слоистость, затушевывающую истинное направление напластования.

К типу диагенетической слоистости выпадения, по-видимому, следует отнести и правильную ритмическую слоистость, образующуюся при прохождении раствора через коллоидный осадок. Однако этот вопрос еще недостаточно ясен, и, может быть, следует выделить еще один самостоятельный тип — слоистость ритмического выпадения.

Особо следует рассматривать диагенетическую слоистость органогенных осадков, имеющих свою специфику, обусловленную особенностями накопления и разложения именно органического вещества.

Так, например, в углях можно выделить диагенетическую слоистость появления которой обусловлено удалением проточными водами разложившегося органического материала, в результате чего происходит обогащение осадка остающимися более стойкими форменными элементами; получается слой иного состава, чем слой, образовавшийся в менее проточном болоте.

де те же элементы рассеяны в оставшейся на месте основной массе. Эту слоистость можно отнести к типу диагенетической слоистости изменения. С такой слоистостью, обусловленной удалением вещества в процессе диагенеза, не следует смешивать первичную, седиментационную слоистость углей, выраженную в чередовании слоев различного состава в зависимости от отлагавшегося исходного материала. (Например, чередование кутикулового дюрена и спорового кларена или тонкие прослои аргиллита в угле). Эта слоистость первичная, так как она обусловлена попеременным послойным накоплением в осадке то одних, то других составных его частей, которые либо образуют слои, либо, в меньшем количестве, придают породе слоеватость. В более редких случаях в углях встречается диагенетическая слоистость замещения, выражающаяся в послойной минерализации угольного вещества.

Кроме этих типов диагенетической слоистости, в углях отмечается текстура, придающая им слоеватый облик, но образующаяся уже на границе диагенеза и эпигенеза под влиянием давления вышележащих слоев и дегидратации осадка. Такая текстура возникает, как это показала Л. И. Боголюбова, начиная со стадии углефикации твердых бурых углей. До этой стадии внутреннее строение породы неслоистое. Споры в ней имеют круглую форму, так же как и в мягких бурых углях.

Однако в дальнейшем, под влиянием давления вышележащих слоев, распределенного равномерно и параллельно плоскости напластования, происходит уплотнение осадка и потеря воды, а это ведет к тому, что более стойчивые части (стебли) занимают положение, ориентированное параллельно горизонтальной плоскости наслоения; споры сплющиваются и приобретают ту же ориентировку. В результате этого твердый бурый уголь под микроскопом имеет уже ориентированную текстуру, часто также называемую «слоистой», хотя она совершенно не связана с процессом слоеобразования.

Такую ориентированную текстуру уплотнения вряд ли можно считать слоистостью, даже диагенетической. Скорее ее можно сравнить со сланцеватостью осадочных пород, но в органогенных породах возникающей на более раннем этапе, чем в кластогенных. Вопрос этот пока недостаточно ясен и требует дальнейшего исследования.

Кроме диагенетической слоистости может быть и диагенетическое нарушение слоистой текстуры, — например, широко известное явление смятия слоев при их подводном оползании.

Данная статья написана автором в порядке постановки вопроса, в связи с все большим интересом, проявляемым к проблеме диагенеза в целом, а с другой стороны — к изучению слоистости пород (<sup>2, 5, 6, 1</sup>). Высказываемые здесь соображения, конечно, требуют дальнейшего исследования; вопрос этот представляет интерес потому, что слоистость, как признак, отчетливо видна в породе, играет большую роль при фациальном анализе, при определении происхождения осадка. Мне кажется, что изучение особенностей диагенетической слоистости позволит расширить область применения наших знаний о слоистых текстурах, и в какой-то степени использовать этот признак не только при анализе условий осадкообразования, но и при изучении процессов диагенеза.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Н. Ботвинкина, Изучение слоистых текстур. Методы изучения осадочных пород, 1, М., 1957. <sup>2</sup> Н. Б. Вассоевич, Текстура осадочных горных пород. Справочное руководство по петрографии осадочных пород, 1, Л., 1958. <sup>3</sup> К. К. Гильзен, Слоистости донных осадков грунта глубоких озер, Изв. Росс. А. Н., 6 сер., № 18 (1918). <sup>4</sup> Б. В. Перфильев, Изв. Вс. геогр. общ., 84, в. 4 (1952). <sup>5</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). <sup>6</sup> Н. М. Страхов, Стадии образования осадочных пород и задачи их изучения. Методы изучения осадочных пород, 1, М., 1957. R. Brinkmann, Über die Schichtung u. ihre Bedingungen. Berlin. Fortschr. d. Geol. Pal., 11, 1932.



В. К. ГАВРИШ

# К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ ПРОГИБОВ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ В ТРЕТИЧНОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 15 X 1958)

Некоторые исследователи (<sup>7,8</sup>) предполагают, что крылья Роменского Исачковского и других поднятий Днепровско-Донецкой впадины представляли собой в палеогеновое время участки аномальных прогибаний и их следует рассматривать как компенсационные краевые опускания, развивавшиеся по мере роста соляного штока. По мнению И. Т. Шамеки (<sup>8</sup>) эти прогибы возникли в канево-бучакское время.



Рис. 1. Схема рельефа дотретичных отложений Днепровско-Донецкой впадины. 1 — изогипсы рельефа дотретичной поверхности, 2 — отрицательные формы рельефа (прогибы), 3 — положительные формы рельефа (поднятия), 4 — поднятия, осложненные прогибами (локальными), 5 — буровые скважины, разрез которых приводится на рис. 2

Анализ бурового материала и геофизических исследований позволяет предполагать, что опускание поверхности дотретичных отложений носило как региональный, так и локальный характер, что дает возможность выделить два типа прогибов — региональные и локальные.

Региональные прогибы распространены как в Днепровском грабене, так и на северном склоне Украинского кристаллического щита (рис. 1). Локальные опускания пока установлены только в пределах грабена, где они генетически связаны с поднятиями, осложненными солью.

Региональные прогибы Днепровского грабена имеют северо-западное простирание и в какой-то мере приурочены к тектоническим разломам, осложняющим фундамент впадины (<sup>2</sup>). Простирание прогибов не всегда



падает с направлением солянокупольных поднятий, вблизи которых они расположены. Так, Синевское поднятие имеет северо-восточное простирание, а Синевский прогиб — северо-западное.

Площадь указанных прогибов, судя по схеме рельефа дотретичных отложений, колеблется от 500 до 2400 км<sup>2</sup>, в то время как площадь Роменского и других солянокупольных поднятий, на крыльях которых предполагалось развитие этих прогибов <sup>(6)</sup>, не превышает 40 км<sup>2</sup>. Амплитуда оседаний по подошве третичных отложений составляет 50 — 300 м.

В стратиграфическом разрезе региональных прогибов принимают участие, как правило, осадки от девонских до современных <sup>(1)</sup>.

Палеогеновые отложения здесь представлены осадками палеоцена\*, эоцена и олигоцена, мощность которых достигает 500—600 м. Мощность этих осадков вне прогибов во впадине колеблется от 100 до 250 м.

Детальное сопоставление разрезов скважин, произведенное со строгим учетом литологического состава пород и электрокаротажной характеристики, показывает, что в сторону осевой части прогибов происходит общее увеличение мощности как третичных, так и более древних осадков. При этом мощность пород увеличивается в основном за счет появления в разрезе верхних горизонтов отдельных стратиграфических комплексов.

Наиболее наглядно это прослеживается при сопоставлении осадков харьковского яруса (рис. 2). Так, если мощность наиболее выдержанного нижнего горизонта харьковского яруса увеличивается в сторону прогиба от 10 до 60 м, то общая мощность этого яруса (в случае сохранения от размыва верхних горизонтов) увеличивается от 30 до 140—300 м. Наблюдается увеличение мощности и более древних третичных осадков также за счет сохранения от размыва верхних частей. Однако размыв этот, как правило, вымощен менее интенсивно. Так, бескарбонатные глины верхов киевского яруса, которые в прогибах постепенно замещаются мергелями этого же возраста <sup>(1)</sup>, к сводам некоторых поднятий и на северном склоне Украинского кристаллического щита иногда совершенно исчезают, и пески харьковского яруса ложатся непосредственно на мергель (рис. 2).

На рис. 2 видно, как в направлении повышенных участков впадины из разреза постепенно выпадают также верхние горизонты бучакского яруса. В своде некоторых поднятий (Радченковское, Зачепиловское и др.), на бортах впадины и на окраинах Донбасса совершенно размыты осадки каневского яруса и палеоцена <sup>(4)</sup>.

Представляет интерес характер распространения осадков палеоцена. Южная граница их распространения <sup>(3)</sup> хорошо совпадает с тектоническими нарушениями в кристаллическом фундаменте <sup>(2)</sup>. Это наблюдается в зоне, расположенной северо-западнее Исачек.

В региональных прогибах грабена почти полностью сохранились от размыва и более древние осадки (мезозойские, иногда нижнепермские, преднекаменноугольные и др.), которые частично или полностью размыты на крыльях прогибов и в сводах поднятий, примыкающих к последним.

Необходимо отметить, что размыв и сокращение мощности третичных отложений иногда не зависит от дотретичных структурных форм. Так, в сводовой части Ромодановского поднятия (рис. 2), где на дотретичную поверхность выходит триас, мощность каневского яруса больше, чем на внешнем крыле, где под осадками этого яруса залегают оксфордские отложения. Еще южнее, в мезозойском прогибе, расположенном между Вергуновским и Ромодановским поднятиями и выполненным осадками сеноманского яруса, мощность каневских отложений сокращается до 5 м. Далее к югу, мощность каневского яруса снова увеличивается (до 22 м у с. Трубайцы).

Таким образом, приведенный выше материал свидетельствует о том, что формирование в третичное время Исачковского, Роменского и других про-

\* Палеоценовые отложения выпадают из разреза в ряде прогибов южной краевой зоны грабена (Полтавском, Миргородском и др.).



Такое несогласное залегание внутри перспективных в нефтегазоносном отношении палеозойских и мезозойских осадков свидетельствует о том, что крылья \* прогибов могут представлять значительный интерес для поисков стратиграфических и литологических залежей нефти и газа.

Региональные прогибы, развитые на северном склоне Украинского кристаллического щита, возникли в третичное время. Амплитуда этих опусканий незначительна, порядка 20—60 м. Формирование их, по-видимому, связано с подвижками блоков кристаллического фундамента (<sup>5</sup>). Прогибы, как правило, существенной роли в формировании залежей нефти и газа не играли. Однако некоторые из них (Козельщинский, Оболоньский и др.) могли способствовать образованию стратиграфических залежей, создавая моноклинальные участки на фоне моноклиналичного залегания каменноугольных отложений в районе Кременчугского выступа (<sup>6</sup>).

К локальным прогибам Днепровско-Донецкой впадины в настоящее время можно отнести Буромский, Ново-Сенжарский, Медведовский, Мироновский, Петрово-Роменский и др.

Площадь прогибов по поверхности дотретичных отложений колеблется от 20 до 80 км<sup>2</sup> (размеры же поднятий, к которым приурочены эти прогибы, изменяются от 40 до 200 км<sup>2</sup>). Амплитуда этих опусканий равна 15—150 м и зависит от времени их зарождения и интенсивности опускания. Простирание прогибов, совпадающее с направлением длинной оси поднятий, изменяется от северо-западного (Петрово-Роменский) до северо-восточного (Ново-Сенжарский).

Развиты опускания, как правило, в присводовой части поднятий, где на дотретичную поверхность выходят осадки, возраст которых древнее, чем на крыльях. Так, например, в центральной части Ново-Сенжарского прогиба под третичными осадками залегает триас, в то время как на крыльях поднятия на дотретичную поверхность выходит мел или юра.

Формирование локальных прогибов, связанное с выщелачиванием соли или проседанием свода по нарушениям (грабену), происходило в каневское—харьковское время. Палеоценовые отложения в центральной части прогибов пока не вскрыты. В формировании залежей нефти и газа эти прогибы (почти не играли никакой роли.

Таким образом, в третичное время в Днепровско-Донецкой впадине формировались поднятия двух типов — региональные и локальные. Формирование региональных прогибов, возникших в дотретичное время, связано как с подвижками блоков кристаллического фундамента впадины, так и движением соли, где последняя присутствует (Днепровский грабен). Формирование их было непрерывно-прерывистым, что могло способствовать образованию на крыльях прогибов, расположенных в Днепровском грабене, стратиграфических залежей нефти и газа. Локальные прогибы приурочены к поднятиям, осложненным солью, и связаны с их ростом. Образовались они в третичное время.

Украинский разведочный и геофизический трест  
«Укрнефтегеофизика»

Поступило  
3 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Е. Айзенберг, Н. Ф. Балуховский и др., Геологическое строение и газонефтеносность Днепровско-Донецкой впадины и северо-западных окраин Донецкого бассейна, 1954. <sup>2</sup> Р. И. Андреева, М. В. Чирвинская, Геол. нефти, № 6 (1958). <sup>3</sup> Н. М. Баранова, В. К. Гавриш, Геол. журн., 16, в. I (1956). <sup>4</sup> В. К. Гавриш, Бюлл. МОИП, отд. геол., 31 (5) (1956). <sup>5</sup> В. К. Гавриш, ДАН, 113, № 2 (1957). <sup>6</sup> В. К. Гавриш, Геология нефти, № 10 (1958). <sup>7</sup> Ю. А. Косыгин, Основы тектоники нефтеносных областей, 1952. <sup>8</sup> И. Т. Шаめка, Тр. Научн. геол. совещ. по нефти, озокериту и горючим газам УССР, АН УССР, 1949. <sup>9</sup> М. В. Чирвинская, ДАН, 94, № 5 (1954).

\* Более перспективными являются крутые крылья прогибов, обращенные к бортам впадины, где размыв древних осадков лучше выражен.



Э. И. ДЕВЯТОВА

## МОРСКИЕ МЕЖЛЕДНИКОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ БАССЕЙНА р. ОНЕГИ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 6 X 1958)

Межледниковые отложения бассейна р. Онеги имеют морскую природу. Изучались они рядом исследователей.

К началу морской межледниковой трансгрессии рельеф кровли коренных пород был расчленен сетью эрозионных долин и депрессий, что обусловило значительные колебания в отметках залегания межледниковых отложений и приуроченность их к древним формам рельефа. Выходы на поверхность ограничены узкой долинной частью р. Онеги и ее притоков рр. В. Тёлзы, Сомбы, Тёксы, верховьев р. Моши. В долине р. Иксы и в среднем течении р. Онеги межледниковые отложения залегают ниже уреза реки и вскрыты буровыми скважинами. Мощность толщи межледниковых отложений, вскрытых обнажениями и буровыми скважинами, колеблется от 1,5 до 45 м.

В разрезах обнажений и буровых скважин долины р. Онеги, ниже устья р. Тёксы, в долинах рр. Тёксы и Иксы, до отметок 55 м залегают осадки сублиторального типа. Они сложены тонкопесчаными глинами зеленовато-серого и серого цвета с включением раковин моллюсков и галечника, иногда с небольшим количеством перегнивших растительных остатков.

В общем составе фауны этих отложений доминируют холодноводные формы: арктическо-бореальные и преимущественно арктические — такие, как *Leda pernula*, *Astarte crenanata*. Две последние формы количественно преобладают. В единичных экземплярах встречаются створки *Corbula gibba* и *Cardium edule*, возможно, занесенные волнами и течениями с мелководий.

Осадки верхнего отдела сублиторали вскрыты притоками Онеги, рр. В. Тёлзой и Сомбой, и в верховьях р. Моши<sup>(2)</sup>, на абсолютных отметках 55—87 м. Разрезы этого комплекса осадков сложены песками желтого и серого цвета, от мелко- до крупнозернистых разностей с раковинами моллюсков и прослойками галечника. На р. В. Тёлзе книзу пески замещаются песчанистыми глинами и глинистыми песками коричневатого-серого и серого цвета с прослойками торфа.

Покрышкой межледниковых отложений служит морена (рр. В. Тёлза, Сомба, Онега, Тёкса, Икса), реже озерно-ледниковые ленточные глины (р. Моша), флювиогляциальные и аллювиальные пески (р. В. Тёлза). Подстилающие породы вскрываются буровыми скважинами и немногими обнажениями, представлены они мореной и коренными породами.

Комплекс фауны прибрежноморских осадков принадлежит верхней сублиторальной зоне, литоральные виды представлены единично. Осадконакопление происходило во время климатического оптимума и расцвета теплолюбивой фауны моллюсков. Такие виды, как *Cardium edule*, *Cardium echinatum* и *Hydrobia ulvae*, преобладают в количественном отношении. Не единично встречаются *Corbula gibba*, *Macra elliptica*, *Macra subtruncata*, *Bittium reticulata*.

Створки имеют очень хорошую сохранность. В межледниковых отложениях верховьев р. Моши встречается моллюск *Nassa reticulata*.

Арктические виды в прибрежно морских отложениях наблюдаются единично и не меняют общей картины.

Теплолюбивые формы моллюсков, подобно тому как это наблюдалось в бассейне С. Двины, во время бореальной трансгрессии не получили массового развития. Они поселялись в прибрежных (рр. В. Тёлза, Сомба, Моша), хорошо прогреваемых участках; во впадинах дна моря (р. Тёкса) развивался более умеренный комплекс фауны.

Характерный комплекс диатомовых межледниковых отложений бассейна р. Онеги содержит морские, преимущественно сублиторальные, бентические виды: *Podosira*, *Grammatophora*, *Rhabdonema*, *Dimerogramma*, *Coscineis* и др. Планктонных, неритических видов меньше. Из них представлены *Thalassiorira*, *Bacterosira*, *Chaetoceras*.

В температурном отношении флора диатомовых принадлежит к умереннохолодноводной, бореальной, с включением более тепловодных элементов: *Podosira*, *Dimerogramma*, *Coscinodiscus*, *Diploneis bombus*, виды *Navicula*; близка по составу к бореальной прибрежной флоре южных районов Охотского и Берингова морей. Сравнение с диатомовой флорой морских межледниковых отложений р. Ваги показывает большой процент общих форм.

По своему стратиграфическому положению, составу фауны и диатомовой флоры морские межледниковые отложения бассейна р. Онеги относятся к осадкам бореальной трансгрессии днепровско-валдайского межледникового времени. Принадлежность их к днепровско-валдайской межледниковой эпохе подтверждается спорово-пыльцевыми диаграммами.

Для бассейна р. Онеги отсутствует диаграмма, которая полностью отразила бы всю межледниковую эпоху. Но имеющиеся диаграммы накладываются друг на друга с небольшим перекрытием и создают ясное представление об изменениях растительного покрова территории начиная со времени климатического оптимума. Эти изменения сводятся к смене смешанных хвойно-широколиственных лесов лесами таежного типа с преобладанием в их составе темнохвойных древесных пород.

В качестве примера может быть рассмотрена спорово-пыльцевая диаграмма обнажения № 44 берегового обрыва р. В. Тёлзы, правобережного притока р. Онеги, и буровой скважины № 22, заложенной в I террасе р. Иксы, левобережного притока р. Онеги. Первый разрез находится севернее, второй — южнее Бирючевских порогов р. Онеги, которым ряд исследователей севера (1,<sup>3</sup>) придает значение историко-геологического и стратиграфического рубежа. Морские осадки, распространенные южнее рубежа, относятся ими к осадкам бореальной трансгрессии, осадки, распространенные севернее рубежа, — к более молодой и холодной онежской трансгрессии. На наш взгляд, морские отложения бассейна р. Онеги принадлежат одной межледниковой трансгрессии, в пользу чего говорит наличие общих форм в составе теплолюбивого комплекса морской фауны и умереннохолодноводной диатомовой флоры этих двух участков и данные по составу пыльцы и спор.

В буровой скважине № 22 межледниковые отложения залегают в ясных стратиграфических условиях между двумя моренами — слоем мощностью 9 м.

В разрезе обнажения № 44 р. В. Тёлзы над урезом реки залегает 2,5-метровый слой заторфованных иловатых песков с морской фауной, выше — 13-метровый слой мелко- и среднезернистых песков с фауной моллюсков и прослойками галечника. Кровлей служат озерноледниковые ленточные глины, которые перекрыты мореной. Пыльцой насыщены иловатые пески с торфом, выше она отсутствует.

Нижние горизонты спорово-пыльцевой диаграммы скважины № 22 (рис. 1) перекрывают верхнюю часть спорово-пыльцевых спектров пыльцевой диаграммы обнажения № 44 (рис. 2) и служат прямым их продолжением вверх по разрезу.

Спорово-пыльцевые спектры приводимых диаграмм относятся к лесному типу. Пыльца древесных пород (40—72%) и спор (20—58%) преобладает. Пыльца травянистых растений встречается в небольшом количестве (2—10%).

Накопление осадков в долине р. В. Тёлзы началось в фазу климатического оптимума. Преобладающим компонентом в составе древесной пыльцы

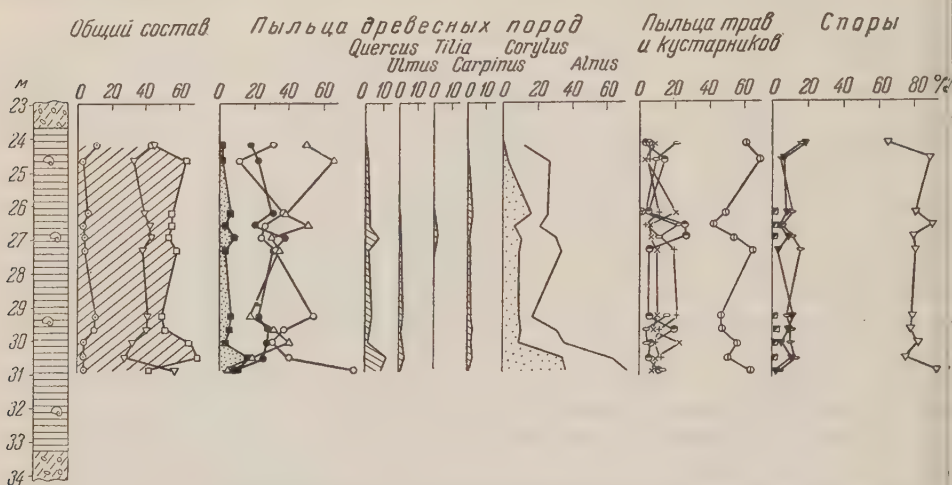


Рис. 1. Спорово-пыльцевая диаграмма морских межледниковых отложений р. Иксы, скважина № 22

нижних горизонтов диаграммы р. В. Тёлзы является пыльца березы (42—78%), значительную примесь составляет пыльца сосны и широколиственных пород (до 28%), в небольшом количестве присутствует пыльца ели (2—8%). Из широколиственных пород первой кульминирует пыльца дуба

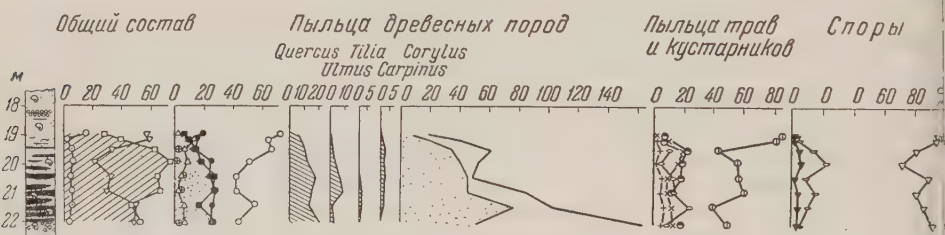


Рис. 2. Спорово-пыльцевая диаграмма морских межледниковых отложений р. В. Тёлзы, обнажение № 44

(21%), позже пыльца вяза (8%), выше максимума дуба появляется пыльца граба. Содержание пыльцы граба не превышает 2%. Пыльца липы присутствует во всех образцах, но встречается в виде единичных зерен. Пыльца орешника дает кульминацию выше пыльцы дуба (74%). Кривая пыльцы ольхи ведет себя согласно с кривой пыльцы орешника. Их максимумы приурочены к максимуму пыльцы широколиственных пород.

Дальнейшие изменения в характере растительного покрова на пыльцевой диаграмме р. В. Тёлзы не отражены, так как выше по разрезу пыльца отсутствует, но они могут быть прослежены на пыльцевой диаграмме р. Иксы (скважина № 22). Нижние горизонты толщи межледниковых отложений в буровой скважине р. Иксы размыты при бурении, выше глины содержат обильную пыльцу. Диаграмма начинается максимумом пыльцы березы (78%) и значительным для нашего района содержанием пыльцы широколиственных пород (11—16%) и орешника (35—37%). Этот отрезок времени соответствует верхней части пыльцевой диаграммы р. В. Тёлзы.



Выше по разрезу заметно увеличивается содержание пыльцы хвойных пород, но пыльца березы еще преобладает. В верхней половине разреза кульминирует пыльца сосны (38%), выше которой следует максимум пыльцы ели (66%). Пыльца древесных широколиственных пород и орешника присутствует во всем разрезе и сходит на нет вверху. По всему разрезу наблюдается согласный ход кривых пыльцы ольхи и орешника. В травянистом покрове преобладали представители разнотравья.

Приведенные данные по составу пыльцы и спор морских межледниковых отложений бассейна р. Онеги позволяют сопоставить их с диаграммами опорных разрезов Европейской равнины (Рынгуга, Истра, Плесс, Галич и т. д.) и отметить общие закономерности в развитии растительного покрова: во время климатического оптимума закономерно следуют кульминации отдельных видов древесных пород — дуба, вяза, граба. По мере усиливающегося похолодания к концу межледниковья на смену смешанных лесов приходит светлохвойная тайга, а затем и темнохвойная. Отмеченные закономерности на диаграммах бассейна Онеги выражены более отчетливо, чем на диаграммах р. Повенца и р. Колешки, но так как они являются общими с большей частью разрезов в пределах СССР, то принадлежность исследуемых осадков в эпохе днепровско-валдайского межледниковья вполне очевидна. Выделить в бассейне Онеги осадки более холодной и более молодой, онежской, трансгрессии не представляется возможным. Межледниковые отложения исследуемой территории стратиграфически едины.

Во время последнего (валдайского) оледенения вся территория находилась под покровом ледника, граница которого проходила восточнее нашего района. Следов более молодого оледенения, чем валдайское, не намечается.

Коми-филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
5 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. И. А п у х т и н, Тр. Карело-Финск. фил. АН СССР, № 4 (1948). <sup>2</sup> С. М. Л у к о я н о в, Изв. Гос. географ. общ., 73, в. 3 (1941). <sup>3</sup> С. А. Я к о в л е в, Основы геологии четвертичных отложений Русской равнины, 1956.

В. Г. МОРОЗОВА и Ю. А. СУДАРИКОВ

## КЕРЕСТИНСКАЯ СВИТА; ВЕРХНЕГО ЭОЦЕНА САЛО-ЕРГЕНИНСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ И ЕЕ СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

(Представлено академиком А. Л. Яниным 12 VIII 1958)

Основой для разработки унифицированной стратиграфической шкалы палеогена СССР служат реперные свиты широкого горизонтального распространения, с помощью которых можно надежно сопоставлять отложения различных геологических областей. Ниже приведено описание стратиграфического разреза одной из важнейших реперных свит — керестинской свиты верхнего эоцена.

Стратотипом керестинской свиты служит ее разрез на юге Сало-Ергенинской возвышенности в неглубокой шахте Белая Глина, на правом склоне балки Кересты, в 13 км на запад от сел. Первомайское. Здесь издавна добывают мергели, которые описаны в геологической литературе как «белые мергели верхнего эоцена» (2, 3, 7, 8). В 1947 г. Ф. П. Пантелеев выделил мергельную толщу шахты Белая Глина в самостоятельную стратиграфическую единицу, названную им белоглинской свитой.

Значительно ранее, в 1926 г., Н. Б. Вассоевич (1) назвал свитой белоглины толщу известняков и мергелей, слагающих на Северном Кавказе верхнюю часть фораминиферовых слоев, и отнес ее к верхнему эоцену. Несколько позже И. А. Коробков и С. Т. Коротков (4) предложили именовать эти же отложения белоглинской свитой.

Параллелизуя «белоглинскую свиту» Сало-Ергенинской возвышенности со среднефораминиферовыми отложениями (F<sub>2</sub>) Северного Кавказа (со свитой *Lygolepis caucasica* Roman.) и киевским ярусом Украины, Ф. П. Пантелеев считал, что ею заканчивается разрез верхнего эоцена. Залегающие выше отложения Ф. П. Пантелеев назвал солонской свитой, которую сопоставлял с верхнефораминиферовыми слоями (F<sub>3</sub>) Северного Кавказа, относя их к нижнему олигоцену (6).

Изучение разрезов эоценовых отложений Сало-Ергенинской возвышенности и сопоставление их с одновозрастными отложениями Северного Кавказа, производившееся авторами с 1949 по 1956 гг., подтвердили вывод Ф. П. Пантелеева о том, что отложения, выделенные им под названием «белоглинская свита», по своему возрасту более древние, чем одноименные отложения Северного Кавказа. Таким образом, две разновозрастные толщи одного и того же верхнего подотдела эоцена на смежных территориях оказались в разное время одинаково названными. Недопустимость такого положения очевидна. Исходя из правил приоритета, авторы в 1952 г. предложили отказаться от названия белоглинская свита для мергельной толщи шахты Белая Глина и именовать ее керестинской свитой. Новое название вошло в проект унифицированной схемы стратиграфии третичных отложений СССР, разработанный на совещании по унификации стратиграфии третичных отложений Крымско-Кавказской области (г. Баку, 1955 г.).

В 1949 г. Ю. А. Судариков изучил полный разрез мергелей в шахте Белая Глина от их подошвы, вскрытой мелкой буровой скважиной, до кровли. В 1951 г. этот разрез повторно описан авторами, причем дополнительно послойно из каждого горизонта были отобраны образцы для изучения вертикального распространения фораминифер, определения которых, как и по сборам 1949 г., выполнены В. Г. Морозовой. Приводим описание разреза





В подзоне *Hantkenina alabamensis* Cushman, соответствующей по своему объему верхней части разреза керестинской свиты (слои 4 и 5), содержится очень обильный и разнообразный комплекс фораминифер, отличающийся более крупными размерами раковин, чем в подстилающей подзоне. Кроме зонального вида и всех видов, указанных выше и перешедших сюда из нижележащей подзоны (кроме *Marginulinopsis pseudosetosa* sp. n.\*), здесь были встречены *Alabamina almaensis* (Samoil.), *Eponides umbonatus* (Reuss), \*\**Pulvinulina perlata* Andraee, *Valvulineria iphigenia* Samoil., \**Globigerina apertura* Cushman, *Globigerina inflata* d'Orb., *Planorotalites* ex gr. *patagonicus* (H. B. Brady) и др.

По своему вертикальному распространению виды фораминифер, указанные в приведенных списках, принадлежат к четырем группам: 1) характерные виды керестинской свиты (\*), 2) виды, впервые появляющиеся в керестинской свите, но встречающиеся и выше (\*\*), 3) виды, переходящие в керестинскую свиту из более древних горизонтов и выше не встречающиеся (\*\*\*), 4) транзитные виды, т. е. такие, которые переходят в керестинскую свиту из более низких горизонтов и поднимаются в вышележащую солонскую свиту. Среди видов первой группы наиболее часто встречается *Hantkenina alabamensis* Cushman — вид планетарного распространения, имеющий узкое вертикальное распространение.

По наблюдениям В. Г. Морозовой, в Крымско-Кавказской области указанный вид встречается в небольшом по мощности (2—6 м) слое мелоподобных мергелей, подстилающих кумскую свиту (отложения с *Lyrolepis cascasica* Roman.). В Прикаспийской низменности отложения с *Hantkenina alabamensis* Cushman также встречены непосредственно ниже отложений кумской свиты (Сталинградское и Астраханское Поволжье, Черные земли, нижнее течение р. Эмбы). Все это указывает на обособленность керестинской свиты как стратиграфической единицы, залегающей непосредственно ниже кумской свиты. Широкое распространение в южной части Русской платформы и в Альпийской геосинклинальной области при единообразии литологического состава и фауны мелких фораминифер делает ее надежной маркирующей свитой, позволяющей производить корреляцию далеко удаленных разрезов.

Ниже помещены диагнозы трех новых характерных видов фораминифер керестинской свиты, выполненные В. Г. Морозовой.

Сем. LAGENIDAE SCHYLMZE 1854

Под *Marginulinopsis* Silvestri, 1904

*Marginulinopsis pseudosetosa* sp. n.

Раковина узкая, высокая. У микросферических форм начальная часть уплощенная, из 6—8 узких камер (рис. 1 а), камеры однорядной части шарообразные. У мегасферических форм камеры вздутые расположены по типу *Marginulina* (рис. 1 б). Стенка шиповатая.  $D = 0,25$  мм,  $H = 1,10$  мм\*\*. От *M. behmi* (Reuss), 1866 отличается узкой раковиной и беспорядочно расположенными шипами. Керестинская свита, нижняя подзона *Marginulinopsis pseudosetosa* и *Hantkenina alabamensis*.

Сем. ROTALIIDAE reuss 1860

Под *Discorbis* Lamarck, 1804

*Discorbis ergenensis* sp. n.

Раковина низкоконическая. В обороте 6—8 камер, медленно возрастающих. Пупочные концы камер не доходят до пупка, частично закрытого маленькой шишкой. Стенка тонкая, полупрозрачная.  $D = 0,32$  мм,  $H =$

\* Вид *Globigerinoides subconglobatus* Schutsk. был обнаружен только в подзоне *Hantkenina alabamensis* и *Marginulinopsis pseudosetosa* и в нижней части подзоны *Hantkenina alabamensis* (слой 4).

\*\*  $D$  — диаметр,  $H$  — высота

= 0,16 мм (рис. 1б — д). От *D. chapmani* Bowen (1952) и *D. fragilis* (Terquem), 1885 отличается низкокониической раковиной и присутствием пупочной шишки. Сальская свита (верхняя часть) и керестинская свита, нижняя подзона *Marginulinopsis pseudosetosa* и *Hantkenina alabamensis*.

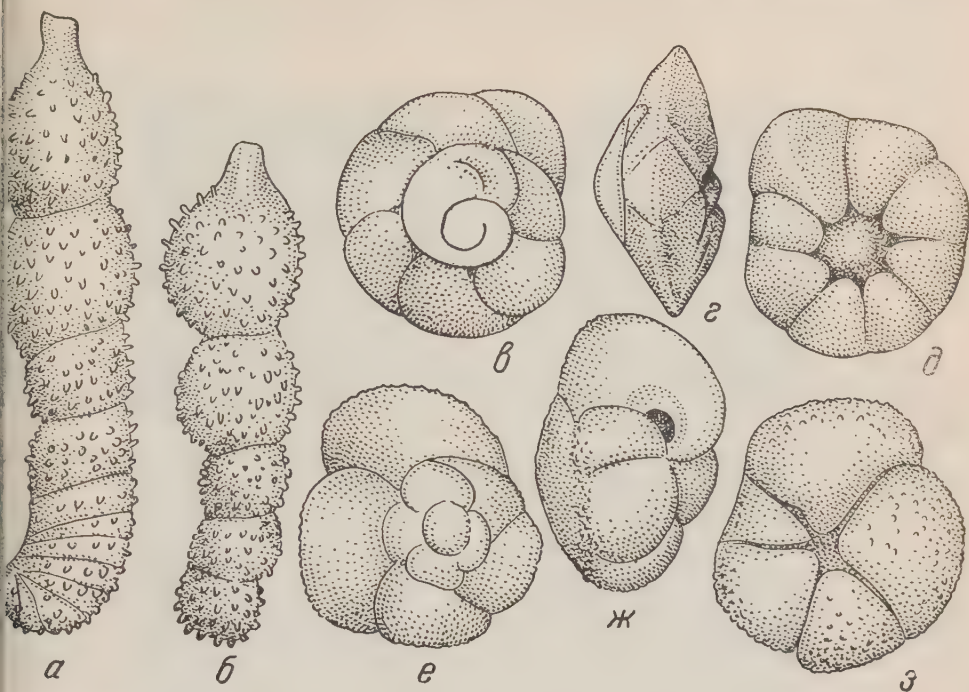


Рис. 1. а, б — *Marginulinopsis pseudosetosa* sp. n., голотип № 3509/1; 70×; а — микросферическая генерация, б — мегасферическая генерация. в — д — *Discorbis ergenensis* sp. n., голотип № 3509/2; 100×: в — спиральная сторона, г — устьевая сторона, д — пупочная сторона. е — з — *Acarinina kiewensis* sp. n., голотип № 3509/3; 100×: е — спиральная сторона, ж — устьевая сторона, з — пупочная сторона. Голотипы хранятся в Музее Геологического института Академии наук СССР; № 3509/1 и № 3509/3 происходят из стратотипического разреза керестинской свиты (подзона *Marginulinopsis pseudosetosa*), № 3509/2 — из верхних слоев стратотипического разреза сальской свиты

Сем. GLOBOROTALIIDAE cushman, 1927

Род *Acarinina* Subbotina, 1953

*Acarinina kiewensis* sp. n.

1956. *Globorotalia pentacamerala* Каптаренко-Черноусова, Труды Инст. геол. наук Акад. наук УкрРСР, сер. стратигр. и палеонт. Вип. 8, стр. 163, XI, рис. 7, 8.

Раковина плоско-выпуклая, с округлым наружным краем. В последнем обороте 5—6 камер, расположенных свободно.  $D = 0,47$  мм,  $H = 0,3$  мм (рис 1 е, ж, з). От *A. pentacamerala* Subbotina, 1953 отличается более низкой раковиной, маленькими размерами, тонкой мелко- и равномерно шиповатой стенкой. Керестинская свита Сало-Ергенинской возвышенности и киевская свита Днепровско-Донецкой впадины.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
5 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Вассоевич, Тр. Геол. инст. АН СССР, 3 (1933). <sup>2</sup> Ф. Ф. Голынец, Тр. НГРИ, сер. Б, в. 7 (1932). <sup>3</sup> Ф. Ф. Голынец, Тр. Сев.-Кавк. конфер. геол. нефт., 7, 1934. <sup>4</sup> И. А. Коробков, С. Т. Коротков, Стратиграфический словарь СССР, 1937. <sup>5</sup> В. Г. Морозова, Бюлл. МОИП, отд. геол., 32, № 2 (1957). <sup>6</sup> Ф. П. Пантелеев, Геологическое строение и газосность Южных Ергеней, 1947. <sup>7</sup> П. А. Православлев, Тр. НГРИ, сер. Б, 15 (1929). <sup>8</sup> Н. Ю. Успенская, Ф. П. Пантелеев, Тр. геол. службы Грознефти, в. 7 (1937).

Н. Д. РЕШЕТНЯК

## ЛОЖНООБЛОМОЧНЫЕ ИЗВЕСТНЯКИ НИЖНЕГО КАРБОНА ЮГО-ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЫ ДОНБАССА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 13 XI 1958)

При детальном литологическом изучении карбонатной толщи нижнего карбона Донбасса (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>) нами были встречены своеобразные ложнообломочные известняки с порфировидной структурой.

Среди карбонатных отложений нижнего карбона Донбасса ложнообломочные известняки распространены довольно широко.

Породы характеризуются массивным сложением, серой и светло-серой окраской, довольно ровными мелкобугристыми плоскостями напластования с тонкими глинистыми примазками на них и зернистым изломом. Известняки нередко рассекаются трещинками, по которым наблюдаются бурые разводы гидроокислов железа и реже дендриты марганца; при выветривании дают толстоплитчатые отдельности, приобретают буроватую окраску и становятся относительно рыхлыми. В отдельных участках пластов встречается иногда значительное скопление фауны брахиопод.

От других типов известняков данного района макроскопически они отличаются характерной порфировидной структурой, которая обусловлена наличием довольно крупных (1—3 мм) кристаллов темно-серого и черного антраконитоподобного кальцита среди серой и светло-серой мелкозернистой основной массы породы.

Нередко среди ложнообломочных известняков встречаются мелко- и тонкозернистые разновидности с полураковистым изломом (зона  $C_1^b$  в кальмиусского разреза). Иногда наблюдаются постепенные переходы к микрозернистым известнякам.

В отдельных случаях в ложнообломочных известняках встречаются небольшие (5—7 см в поперечнике) желваки кремния.

При ударе рассматриваемые породы издают запах сероводорода, в порошке с раствором треххлористого железа образуют гелеобразную массу.

В шлифах под микроскопом видно, что породы имеют характерные ложнообломочные или оолитоидные структуры и состоят из разнозернистого карбоната с незначительным количеством органических остатков (рис. 1).

Среди органических остатков наблюдаются главным образом обломки створок брахиопод и раковинки фораминифер. Реже встречаются пластинки иглокожих, остракоды и гастроподы в виде мелкого шлама. Органические остатки составляют обычно не более 10—12% площади шлифа.

Среди неорганической части породы четко различаются две разновидности кальцита: микрозернистый или пелитоморфный с агрегатной поляризацией, полупрозрачный и среднезернистый прозрачный с ромбоэдрической спайностью и иногда сдвойникованный.

Соотношение между этими разновидностями кальцита в породах данного типа переменное.

В шлифах (отчасти см. также рис. 1) наблюдается полная гамма переходов от пород, сложенных нацело микрозернистым кальцитом, через типичные



ложнообломочные разновидности к известнякам, состоящим из почти полностью перекристаллизованного кальцита.

Типичные порфировидные известняки с ложнообломочными структурами состоят из указанных выше двух разновидностей кальцита в примерно равном соотношении и незначительного (10—12%) количества органических остатков. Микрозернистый кальцит наблюдается в породе в виде реликтовых уча-

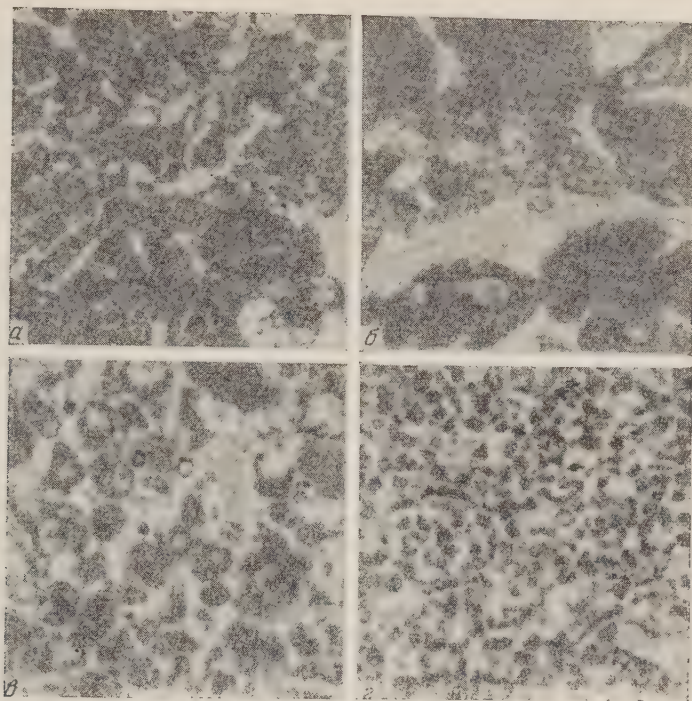


Рис. 4

сков, островков и комочков округлой, эллипсоидальной и чаще неправильной формы, выполняющих вместе с органическими остатками роль «обломков».

Размер этих «обломков» различный (от 0,02—0,03 до 1—2 мм в поперечнике) и зависит от степени перекристаллизации микрозернистого карбоната. У менее перекристаллизованных разновидностей размер больше и островки микрозернистого кальцита измеряются 1—2 мм в поперечнике, у сильно перекристаллизованных известняков размер «обломков» измеряется десятками и сотыми долями миллиметра. В известняках с типично выраженной оолитоидной структурой преобладающий размер «обломков» пелитоморфного кальцита равен 0,2—0,4 мм в поперечнике.

Роль цемента выполняет прозрачный мелко- и среднезернистый кальцит. В начальной стадии перекристаллизации прозрачный мелкозернистый кальцит наблюдается в виде бухтообразных, заливо- и проливообразных участков вокруг пелитоморфного карбоната. Раскристаллизация пелитоморфного кальцита в первую очередь происходит на контактах с органическими остатками, сложенными обычно кристаллическим кальцитом (рис. 1 а, б).

«Обломки» и комочки пелитоморфного кальцита в некоторых случаях очень сходны (по форме и размерам) с копролитами, описываемыми В. Хворовой для Подмосковского бассейна (5). Однако никаких доказательств копрогенного происхождения таких образований в рассматриваемых породах мы не имеем.

Просмотр и изучение значительного количества шлифов ложнообломочных известняков убеждают нас в том, что образование подобных структур в изучаемых отложениях обязано главным образом процессам сингенетической и диагенетической перекристаллизации пелитоморфного кальцита. Предположение о возможности образования подобных структур за счет перемыва и переотложения пелитоморфного карбоната мало вероятно, так как ни концентрического строения, ни следов окатывания «обломки» пелитоморфного карбоната не имеют.

Органические остатки, наблюдаемые в ложнообломочных известняках, тоже никаких следов окатывания не несут. Удлиненные идиоморфные кристаллы кварца, наблюдаемые иногда в рассматриваемых известняках, располагаются своим одним концом в пелитоморфном карбонате «обломка», а другим — в кристаллическозернистом кальците цемента. Этот факт также является подтверждением образования «обломков» за счет неполной перекристаллизации пелитоморфного карбоната, в котором ранее образовались идиоморфный кварц.

Главной причиной такой перекристаллизации являлось, по-видимому, частичное растворение пелитоморфного кальцита на дне более глубоководных участков бассейна при повышении гидростатического давления и некотором понижении температуры. Признав такое положение верным, легко объяснить приуроченность ложнообломочных известняков к максимумам тех трансгрессивных фаз, которые установлены для нижнего карбона Донбасса (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

По химическому составу ложнообломочные известняки представляют собой почти чистый карбонат кальция. Содержание нерастворимого остатка составляет обычно доли процента (0,3—0,8%). Известняки являются наиболее качественным флюсовым сырьем.

Наблюдаются порфириовидные ложнообломочные известняки главным образом в зоне  $C_1^t$  с и отчасти в зонах  $C_1^v$  b,  $C_1^v$  с и  $C_1^v$  d всех разрезов данного района. В меньшем количестве рассматриваемые известняки наблюдаются в зоне  $C_1^t$  b Кальмиусского и Стыльского разрезов, а также в зоне  $C_1^t$  d всех разрезов. Разности, обогащенные остатками фораминифер, являются переходными к фораминиферовым мелкодетритовым известнякам, другие разности, сложенные слабо перекристаллизованным микрозернистым кальцитом, являются переходными к микрозернистым известнякам.

Чистота химического состава и фаунистическая характеристика (брахиоподы и фораминиферы), отсутствие следов явного мелководья и почти полное отсутствие терригенных примесей указывают на относительную глубоководность и значительную удаленность от источников сноса бассейна, в котором накапливалось материнское вещество ложнообломочных известняков.

Харьковский институт инженеров  
железнодорожного транспорта  
им. С. М. Кирова

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Е. Айзенверг, ДАН, 83, № 6 (1952). <sup>2</sup> Д. Е. Айзенверг, Н. Е. Бражникова и др., Геол. журн. АН УССР, 13, № 2 (1953). <sup>3</sup> Н. В. Ловиненко, Н. Д. Решетняк, Зап. геол. фак. Харьковск. гос. унив., 13 (1956). <sup>4</sup> Н. Д. Решетняк, Литология карбонатной толщи нижнего карбона Донецкого бассейна. Автореферат диссертации, Харьков, 1955. <sup>5</sup> И. В. Хворова, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 43, кн. 2 (1953).

ГИДРОГЕОЛОГИЯ

В. Н. КОРЦЕНШТЕЙН

**О ЗОНЕ ГЕЛИЕНОСНЫХ ЗАСТОЙНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ МОНОКЛИНАЛИ ЦЕНТРАЛЬНОГО  
ПРЕДКАВКАЗЬЯ**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 11 X 1958)

Недавно получены новые результаты гидрогеологических исследований ряда буровых скважин, полностью вскрывших разрезы юрских отложений Центрального Предкавказья в области погружения моноклинали на широте Черкесска (рис. 1). Указанные исследования охватывают вопросы геохимии, гидрохимии и гидродинамики юрских водоносных горизонтов.

Как показывают фактические данные, изложенные ниже, к юрским отложениям Центрального Предкавказья приурочены мощные бассейны высокогелиеносных, сильно минерализованных вод, отличающихся ярко выраженными чертами застойного режима. Весьма любопытно, что наличие последнего не укладывается в общепринятую гидрогеологическую схему Предкавказья, рассматривающую моноклинали в качестве зоны активного водообмена области питания мезозойских горизонтов. Рассмотрим фактический материал по растворенным газам, гидрохимии и гидродинамическим параметрам, послуживший основой для ряда выводов. Методика гидрогеологических исследований описана нами ранее<sup>(2, 3)</sup>. Укажем лишь на то, что отбор глубинных проб специальными пробоотборниками впервые обеспечил получение важнейших гидрогеохимических фактов.

**Растворенные газы.** Общая газонасыщенность вод юрских отложений колеблется в пределах от 405 до 2229 см<sup>3</sup> газа на 1 л воды\*. Указанные объемы газа приведены к нормальным условиям (см. табл. 1). Как видно, глубинные пробы, отобранные из скважин Фроловского поднятия, отличаются резко повышенной газонасыщенностью (до 2229 см<sup>3</sup>) по сравнению с Черкесским поднятием (405—475 см<sup>3</sup>), расположенным западнее. По составу растворенных газов Черкесского поднятия наиболее характерным компонентом вод юрских отложений является азот, достигающий 82—86 объемн. % от общего количества растворенных газов. Углеводороды составляют 13—16 %. Углекислота, как правило, занимает третье место среди растворенных газов, не превышая 2,7 %. Как уже отмечалось выше, оригинальность вод юрских отложений проявляется в их гелиеносности. Процент растворенного гелия в пределах Черкесского поднятия колеблется в пределах 1,5—1,7, аргона около 0,2 %.

\* Как показали глубинные пробы, в самых верхах юрских отложений растворенные газы практически отсутствуют (их объем меньше 40—50 см<sup>3</sup>/л).

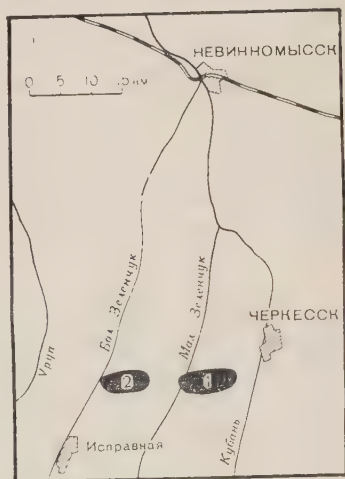


Рис. 1. Обзорная карта района исследований. 1 — Черкесское поднятие, 2 — Фроловское поднятие



Таблица 4

Состав и упругость и некоторые характерные коэффициенты растворенных газов в подземных водах юрских отложений Центрального Предкавказья

№ скважины	Интервал перфорации, м	Возраст горизонта	Глубина отбора проб, м	Дата отбора проб	Уровень воды в скважине, м	Минерализация воды, мол. доли	Привед. объемы раств. газа, см³	Т-ра на глубине отбора проб, °С	Состав газа (над чертой в %) <sup>1</sup>					Упругость, ат					Давление на глубине отбора проб, ат.	He Ar N <sub>2</sub> 100 воздуш- ный азот <sup>2</sup>	T = He Ar · 115 млн. лет		
									CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> + высш. углеводород	N <sub>2</sub> + Я	He	Ar	парциальная									
														CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> + высш. углеводород	N <sub>2</sub> + Я	He	Ar					
Черкесское антиклинальное поднятие																							
P-4	1548—1533	Нижняя юра	1500	2 IX 1956	0	1,10	475	59	6,7	60,9	399,1	7,70	1,00	—	5,0	49,9	1,118	0,094	56,1	156,2	7,75	0,092	895
P 4	1260—1232	Нижняя юра	1260	22 IX 1956	0	0,9	405	51	1,4 3,2	12,7 54,3	85,9 339,7	1,62 7,10	0,208 0,80	—	4,4	42,5	1,09	0,068	48,1	134,6	9,02	0,086	1038
P-4	1156—1083	Верхняя юра	1000	29 XII 1956	0	0,9	427	47	0,8 11,5	13,4 67,5	85,8 340,7	1,75 6,40	0,194 0,94	—	3,9	40,2	0,98	0,080	44,3	114,9	6,98	0,102	803
Фроловское антиклинальное поднятие																							
P-3	1354—1307	Средняя юра	1295	1 VII 1957	0	0,7	929	51	289,0 31,1	155,0 <sup>2</sup> 46,7	473,3 52,2	10,63 1,114	1,07 0,146	0,7	9,0	53,5	1,63	0,056	64,9	131,5	7,63	0,100	877
P 3	1284—1248	Средняя юра	1230	21 VII 1957	218	0,7	710	50	82,2 11,5	134,8 19,0	480,0 69,5	11,50 1,615	1,53 0,216	0,2	7,8	54,2	1,78	0,079	64,1	104,0	7,48	0,118	860
P 3	1228—1189	Средняя юра	1154	19 XI 1957	495	0,7	730	48	70,7 9,7	146,0 20,0	499,5 70,2	11,20 1,535	1,60 0,221	0,2	8,6	56,5	1,73	0,089	67,1	68,4	6,94	0,120	798
P-4	1796—1788	Нижняя юра	1750	19 III 1958	0	0,5	463	60	38,4 8,3	112,5 24,3	303,9 67,4	6,93 1,490	1,26 0,273	0,1	6,5	34,0	1,06	0,070	41,7	188,1	5,45	0,154	627
P-4	1416—1398	Нижняя юра	1350	29 III 1958	0	0,8	2229	55	1173,0 51,1	343,0 14,8 <sup>3</sup>	756,2 34,1	23,60 1,028	3,20 0,139	2,9	21,8	89,5	3,64	0,180	118,0	150,8	7,40	0,151	851
P-4	1302—1291	Нижняя юра	1250	11 IV 1958	0	0,8	2147	55	1091,0 50,8	317,0 14,8 <sup>4</sup>	713,3 34,4	23,60 1,103	2,10 0,098	2,7	20,1	84,5	3,64	0,160	111,1	140,4	10,72	0,106	1234

<sup>1</sup> Анализы газа произведены в лаборатории гидрогеологии и геохимии ВНИИГАЗа и геохимической лаборатории ВНИГНИ. Аналитик С. И. Петрова.  
<sup>2</sup> Высшие углеводороды — этан (0,30%), пропан (0,057%), <sup>3</sup> Высшие углеводороды — этан (2,15%), пропан (0,225%), бутан (0,05%), <sup>4</sup> Высшие углеводороды — этан (3,1%), пропан (0,45%), бутан (0,03%), <sup>5</sup> Судя по значениям коэффициента  $\frac{Ar}{N_2} \cdot 100$ , азот явно биогенного происхождения

Геохимические особенности растворенных газов вод юрских отложений Фроловского поднятия резко отличны от таковых Черкесского. По данным глубинных проб из скважины Р-3, наряду с азотом, все еще преобладающим в водах (52—70%), заметную роль начинает играть углекислота, содержание которой достигает 9,7—31,1%. В скважине Р-4, где исследованы высокогазонасыщенные воды нижнеюрских горизонтов (отсутствующих в скважине Р-3), среди растворенных газов преобладает углекислота (до 51%). Азота не свыше 34,4%. Исключение составляет интервал 1796—1788 м, где несколько иные соотношения: углекислоты 8,3%, азота 7,4%. Что касается углеводородов, то на Фроловском поднятии они также представлены главным образом метаном, и процентное их содержание (15—4%) весьма близко к таковому Черкесского поднятия. Гелиеносность вод юрских отложений Фроловского поднятия варьирует в пределах 1,0—1,6%. Анализы газа приведены в табл. 1.

Общая упругость растворенных газов вод юрских отложений Черкесского поднятия колеблется в пределах 44—56 ат. при пластовых давлениях порядка 115—150 ат. Основная доля парциальной упругости, как и следовало ожидать, судя по анализам газа, падает на азот. Здесь давление насыщения составляет 40—50 ат. Упругость углеводородов примерно в 10 раз ниже, чем азота, и не превышает 5 ат. Величина упругости углекислого газа ниже 0,1 ат. Сравнительно высока упругость гелия, варьирующая в пределах 0,98—1,18 ат. Упругость аргона не превышает 0,09 ат.

Упругость растворенных газов вод юрских отложений Фроловского поднятия заметно отличается от Черкесского, что связано со значительно более высокой их газонасыщенностью. Так, общая упругость колеблется в пределах 91,7—118 ат., при давлениях на глубине отбора 188,1—150, 8 ат. Особый интерес представляют данные по скважине Р-4 Фроловского поднятия, где общая упругость растворенных газов сравнительно близка к пластовым давлениям. Несмотря на то, что углекислота играет основную роль в составе газа вод Фроловского поднятия, ее упругость ничтожна—не выше 2,9 ат., что объясняется ее высокой растворимостью, зато парциальная упругость азота достигает 89,5 ат. Давление насыщения метана не свыше 1,8 ат. Следует признать довольно высокой парциальную упругость гелия, достигающую 3,6 ат.

**Гидрохимическая характеристика.** Общая минерализация воды подвержена заметным колебаниям, варьируя в пределах от 20 до 50 г/л. Однако наиболее характерны величины общей минерализации порядка 40—50 г/л. Среди растворенных солей абсолютно преобладают хлориды натрия, в небольшом количестве отмечаются также хлориды кальция и магния, сульфаты и гидрокарбонаты кальция и магния. Микрокомпоненты представлены: йодом (2—7 мг/л), бромом (50—80 мг/л), бором (—10 мг/л) и др.

По своему гидрохимическому облику рассматриваемые воды относятся к типичным хлоркальциевым водам закрытых структур.

**Гидродинамические особенности.** Достаточно точно установленные пьезометрические напоры свидетельствуют об их сравнительно однообразии и полном соответствии абсолютных отметок врезов долин ближайших выходов юрских пород-коллекторов. Абсолютные отметки статических уровней юрских водоносных горизонтов, как и ближайших к опи-  
сываемому району врезов долин, порядка 750 м. Какого-либо заметного изменения напоров к северу по направлению погружения водонапорной системы, не наблюдается. Это является важным доказательством отсутствия движения подземных вод, что вполне увязывается с их геохимическим обликом.

**Некоторые общие выводы.** Анализ собранного материала свидетельствует о том, что к юрским отложениям моноклинали Северного Кавказа приурочен бассейн застойных высокогелиеносных вод. Как известно, единственным источником гелия подземных вод является радиоактивный распад различных минералов, рассеянных среди осадочных и извержен-

ных пород. При этом количество растворенного гелия прямо пропорционально количеству радиоактивных минералов в породах, времени его накопления (<sup>1,5</sup>) и степени гидрогеологической закрытости недр. Понятно, что в зоне активного водообмена содержание гелия в сотни раз ниже, чем в приведенных анализах. Решающую роль в сохранении описанного бассейна застойных гелиеносных вод принадлежит своеобразным геологическим условиям залегания водовмещающих пород, запечатанных между палеозойским фундаментом, сложенным метаморфизованными сланцами, и нижнемеловыми, преимущественно глинистыми породами.

Нами сделана попытка определить возраст застойных вод юрских отложений с использованием формул В. П. Савченко (<sup>5</sup>) и А. Л. Козлова (<sup>1</sup>). Результаты расчетов (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что «возраст» вод значительно древнее водовмещающих пород и варьирует в пределах от 627 до 1234 млн. лет. В этом отношении приходится признать неприменимость для данного случая формул В. П. Савченко и А. Л. Козлова, исходящих из средних величин содержания радиоактивных минералов. Вполне возможно, что здесь имеют место особые условия накопления гелия в водах юрских отложений.

Несмотря на трудность интерпретации полученных данных по возрасту воды, следует, однако, признать в качестве первоисточника гелия породы не юрского возраста, а более древние — кристаллический фундамент и метаморфизованный палеозой. В этой связи представляют интерес недавно опубликованные данные по составу спонтанного газа из вод палеозойских отложений верховьев долины р. Уруп, отличающихся высокой гелиеносностью (<sup>6</sup>). Район этот непосредственно примыкает с запада к рассматриваемому. Следует отметить, что полученные результаты гидрогеологических исследований оказались в известной мере неожиданными, поскольку моноклиналь Северного Кавказа почти всегда принято рассматривать в качестве области питания мезокайнозойских горизонтов. Не отрицая справедливость этой общей схемы, мы полагаем, что конкретные условия питания ряда водоносных горизонтов могут существенно отличаться. Не всегда обязательно рассматривать ближайшие выходы соответствующих горизонтов в качестве их области питания. Последние могут оказаться значительно удаленными от изучаемого района (<sup>4</sup>). В связи с этим важно проанализировать фациально-тектонические условия водонапорной системы.

Что касается перспектив нефтегазоносности юрских отложений рассматриваемого района, то задача в данном случае решается однозначно в отрицательном смысле. Действительно, о каких перспективах на нефть или углеводородные газы может быть речь при рассмотренном выше составе растворенного газа и парциальной упругости углеводородов, не превышающей 24 ат. (при пластовых давлениях порядка 100—200 ат.). Вместе с тем полученные данные о резком увеличении давления насыщения вод юрских отложений к западу от Черкесского поднятия и о сравнительной близости общей упругости растворенных газов к пластовым давлениям представляют важнейший интерес в связи с возможностью обнаружения газовых месторождений углекисло-азотно-метанового состава, весьма обогащенных гелием. Отсюда понятен интерес к поднятиям, располагающимся западнее Фроловского, поскольку возможность формирования газовых месторождений, обогащенных гелием, при рассмотренной упругости растворенных газов определяется наличием более высоких структур.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт природных газов

Поступило  
9 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Л. Козлов, Проблемы геохимии природных газов, 1950. <sup>2</sup> В. Н. Корценштейн, Тр. Всесоюз. нефтегаз. научно-иссл. инст., в. 11 (1957). <sup>3</sup> В. Н. Корценштейн, Новости нефтяной техники, геология, № 1 (1958). <sup>4</sup> В. Н. Корценштейн, ДАН, 104, № 6 (1956). <sup>5</sup> В. П. Савченко, Сборн. Природные газы, № 1 (1953). <sup>6</sup> М. Г. Гуревич, И. М. Овчинников, ДАН, 118, № 4 (1958).



А. И. СМЕРНОВ

# НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ЭЛЕМЕНТАРНОМУ СОСТАВУ ФОСФОРИТОВ БАСЕЙНА КАРАТАУ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 13 XI 1958)

В последние годы, в результате проводимых геологоразведочных и тематических работ, получено много новых геологических материалов по месторождениям Джаны-Тас, Аксай и Чулактау, в которых сосредоточена основная масса разведанных запасов фосфоритоносного бассейна Каратау (1, 2).

По этим трем месторождениям в настоящее время имеется более 250 подробных химических анализов различных типов фосфоритов и свыше 300 спектральных анализов. В результате обработки этих материалов представляется возможным подойти к определению среднего элементарного

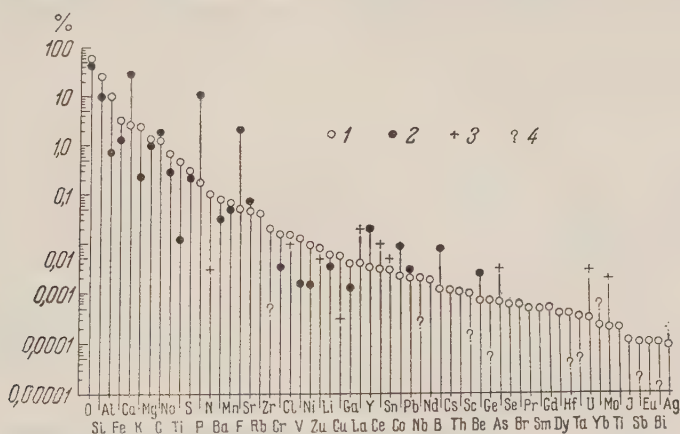


Рис. 1. Элементарный состав фосфоритов Каратау и осадочных пород. 1 — среднее содержание в осадочных породах по А. П. Виноградову (1956 г.); 2 — среднее содержание в фосфоритах Каратау; 3 — содержание по единичным определениям в фосфоритах Каратау; 4 — максимальное содержание, которое может быть в фосфоритах Каратау (исходя из чувствительности анализов)

состава фосфоритов бассейна Каратау и закономерностей изменения его по площади бассейна, а также уточнить влияние процессов выветривания на изменение элементарного состава и выяснить приуроченность тех или иных элементов к основным породообразующим минералам, слагающим фосфоритные руды.

На рис. 1 сведены данные по содержанию различных элементов в фосфоритах по сравнению с их средним содержанием в осадочных породах (3). Этот рисунок показывает, что содержание основной массы элементов в фосфоритах резко понижено против их среднего содержания в осадочных породах. Ввиду того, что основная масса осадочных пород состоит из глин и глинистых сланцев (4), наиболее характерным элементом для них

является Al. Количество Al в фосфоритах в 15 раз меньше его среднего содержания в осадочных породах. Это соотношение, по-видимому, можно использовать для определения группы элементов, которые, как и Al, привнесены в фосфориты с глинистыми минералами. Примерно во столько же раз ниже среднего содержания в осадочных породах находится содержание в фосфоритах K, Na, Ti, N, Cr, V, Ni, Cu, Ga. По-видимому, несколько ниже этого уровня будет содержания Zr, Nb, Sc, Hf, Ta, Sb, Bi.

Таким образом, в фосфоритах концентрируется только сравнительно небольшое количество элементов. К ним относятся, во-первых, те элементы, которые образуют главный породообразующий минерал — фосфат, т. е. P, F, Ca. Кроме того, сюда же относится группа микроэлементов, часть из

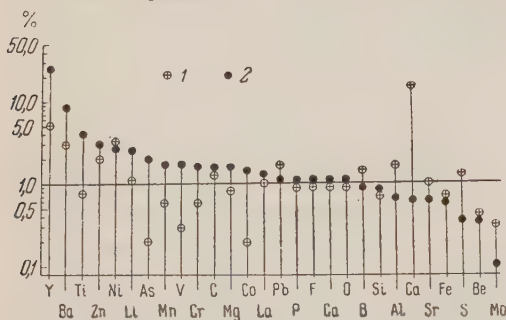


Рис. 2. Сравнение элементарного состава фосфоритов различных месторождений. (Содержание элементов в фосфоритах месторождения Джаны-Тас принято за единицу.) 1 — относительное содержание в фосфоритах месторождения Аксай; 2 — относительное содержание в фосфоритах месторождения Чулактау

которых, как мы увидим ниже, входит в виде изоморфных примесей в первичный фосфат, — Sr, La, Y, Ce, Co, Pb, As, U, Mo, Ag — или концентрируется в фосфоритах вследствие вторичных процессов — В, Ве.

Элементы, слагающие остальные породообразующие минералы — халцедон, доломит, кальцит, гипс, пирит, т. е. C, Mg, Si, Fe, S, — обычно встречаются в количествах, соответствующих их среднему содержанию в осадочных породах, или несколько более низких. Сюда же относятся O, Ba, Mn, Cl, Li, Sn.

В настоящее время нет данных о содержании в фосфоритах Каратау H, Rb, Nd, Cs, Th, Se, Br, Pr, Sm, Dy, Gd, Tl, J, Eu, содержание которых в осадочных породах равно или выше  $1 \cdot 10^{-5}$ .

Для уточнения закономерностей накопления в фосфоритах различных микроэлементов на рис. 2 дано сравнение элементарного состава фосфоритов различных месторождений. За основное здесь принято месторождение Джаны-Тас, располагающееся в северо-западной части бассейна. Месторождение Аксай располагается на 40—50 км к юго-востоку от Джаны-Таса, в центральной части бассейна. Месторождение Чулактау находится в юго-восточной части бассейна, на расстоянии 35—40 км от Аксая; фосфориты на нем в той или иной степени метаморфизованы.

Из рис. 2 видно, что различия между месторождениями имеют несущественный характер, т. е. содержание большинства элементов изменяется не более чем в 2—3 раза.

На месторождении Чулактау, где значительно развит контактовый метаморфизм, в фосфоритах наблюдается повышенное содержание (по сравнению с Джаны-Тасом) Y, Ba, Ti, Zn, Ni, Li, As. Среди этих элементов имеются только два — Zn и As, — которые входят в число главных элементов гидротермальных жил<sup>(5)</sup>. На месторождении Аксай, где не обнаружено никаких следов проявления контактного метаморфизма, высокое содержание имеют Ga, Y, Ni, Ba, Zn, т. е. почти те же элементы, что на месторождении Чулактау. Это позволяет предполагать, что отличия элементарного состава фосфоритов различных месторождений связаны, по-видимому, с первичной фациальной зональностью, существовавшей в кембрийском море — расстоянием от береговой линии, характером пород на суше, направлением морских течений и т. д.

Для выяснения влияния процессов выветривания на изменения элементарного состава фосфоритов были использованы материалы по месторождениям Джаны-Тас и Аксай, где эти процессы существенно изменяют

химический состав и технологические свойства фосфоритных руд<sup>(6)</sup>. Из рис. 3 видно, что при выветривании фосфоритов в них снижается содержание Mg, Ni, Co, Li, C, Cr, Ga, Sr, несколько возрастает содержание Al, Si, P, F и резко возрастает содержание V, B, Zn, Ba, Mo, Be, Ti, Pb, Ag, что особенно сильно проявилось на отдельных участках, где фосфориты в зоне выветривания превращены в сыпучую массу.

Для выявления связи тех или иных микроэлементов с главными породообразующими минералами на рис. 4 дается относительный (по сравнению с природными фосфоритами) элементарный состав различных их фракций, обогащенных (50—95%) фосфатом, халцедоном и карбонатами. Из этого рисунка видно, что La, Ag, Sr, Be, Pb, Y, Mn, S концентрируются в фосфате, V, Ti, Mo, Li, Ga, Ni, Co, Cr связаны с халцедоном и другими нерастворимыми в кислотах минералами, а с карбонатами тесную связь имеет только Ba.

Все изложенное свидетельствует о том, что элементарный состав фосфоритов Каратау формировался в основном за счет весьма специфических процессов осаждения из морской воды фосфата, кремнезема и карбонатов, при весьма ограниченном осаждении силикатного материала. Вторичные изменения состава пород в результате процессов выветривания существенно проявились только на ограниченных участках в поверхностной зоне отдельных месторождений.

Процессы метаморфизма, по-видимому, существенно не меняли элементарного состава фосфоритов, так как масса вещества, приносимого ювенильными водами, была весьма мала, и оно отлагалось по отдельным локальным трещинам, не меняя состава основной массы вмещающих пород.

В настоящее время по вопросу об условиях формирования фосфоритов Каратау имеются различные взгляды. Одни исследователи считают их биохимическими образованиями<sup>(8, 9)</sup>, другие — химическими осадками из морской воды, которая в глубоких частях океанов насыщена фосфатами<sup>(10, 2)</sup>, и третьи, признавая химический путь выпадения фосфоритов, повышенные их концентрации в морской воде, связывают с подводными вулканическими процессами<sup>(11)</sup>.

Приведенные выше данные по элементарному составу позволяют подойти с геохимических позиций к оценке различных взглядов на условия формирования фосфоритов Каратау.

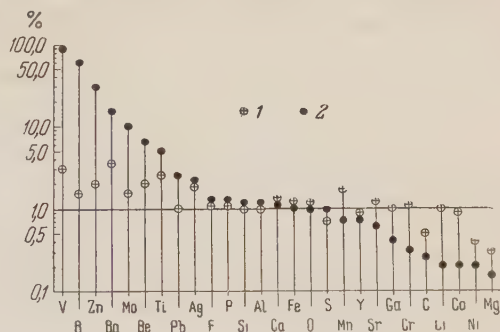


Рис. 3. Изменение элементарного состава фосфоритов при выветривании. (Содержание элементов в глубоких зонах месторождений принято за единицу.) 1 — относительное содержание в поверхностных частях; 2 — относительное содержание в зонах с максимальным проявлением процессов выветривания фосфоритов

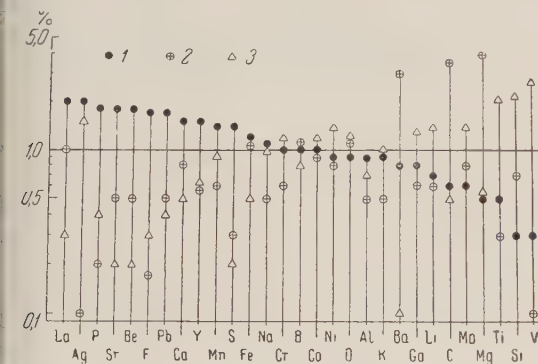


Рис. 4. Приуроченность микроэлементов к главным породообразующим минералам фосфоритов Каратау. Среднее содержание элементов в фосфоритах принято за единицу. 1 — относительное содержание во фракциях с преобладанием фосфата (50—95%); 2 — относительное содержание во фракциях с преобладанием карбонатов (50—95%); 3 — относительное содержание во фракциях с преобладанием халцедона (50—95%)



В фосфоритах Каратау повышенное против кларка в осадочных породах содержание имеют семнадцать элементов, из них четыре входят в главные породообразующие минералы — P, Ca, F, C, а пять концентрируются в фосфоритах при процессах выветривания — B, Mo, Be, Pb, Ag. Содержание остальных восьми микроэлементов может служить показателем геохимической обстановки формирования фосфоритов. Из этих микроэлементов только два — Sr и As — входят в состав биогенных микроэлементов <sup>(12)</sup>. В числе ведущих, главных и сопутствующих элементов ювенильных вод входят только три — Sn, Co, As — из микроэлементов фосфоритов. А среди постоянных микроэлементов, входящих в состав минералов группы апатита <sup>(13)</sup>, имеются шесть — Sr, La, Y, Ce, As, U — из восьми микроэлементов фосфоритов Каратау. Это является, по нашему мнению, показателем того, что фосфориты Каратау не могут рассматриваться как биохимическое или эффузивно-осадочное образование. Набор микроэлементов указывает на преобладающую роль химических процессов осаждения фосфоритов на фоне среднего элементарного состава морской воды.

Государственный научно-исследовательский  
институт горно-химического сырья

Поступило  
15 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Гиммельфарб, Сов. геол., № 10 (1946). <sup>2</sup> П. Л. Безруков, Сборн. Фосфориты Каратау, 1954. <sup>3</sup> А. П. Виноградов, Геохимия, № 1 (1956). <sup>4</sup> F. W. Clark, U. S. Geol. Surv., 770 (1924). <sup>5</sup> А. А. Сауков, Геохимия, 1951. <sup>6</sup> А. И. Смирнов, Тр. Гос. научно-иссл. инст. горно-хим. сырья, № 5 (1959). <sup>7</sup> П. Л. Безруков, ДАН, 24, № 3 (1939). <sup>8</sup> В. А. Соколов, И. И. Машкара, Пробл. сов. геол., № 7 (1938). <sup>9</sup> А. Г. Вологдин, К. Б. Кордэ, ДАН, 49, № 9 (1945). <sup>10</sup> А. В. Казаков, Тр. Научно-иссл. инст. удобр. и инсектофунгис., 145 (1939). <sup>11</sup> Н. С. Шатский, Сборн. Совещание по осадочным породам, в. 2, Изд. АН СССР, 1955. <sup>12</sup> А. П. Виноградов, Геохимия живого вещества, Изд. АН СССР, 1932. <sup>13</sup> И. Борнеман-Старынкевич, Н. Белов, ДАН, 26, № 8 (1940).

Т. Г. САРЫЧЕВА и А. Н. СОКОЛЬСКАЯ

## О КЛАССИФИКАЦИИ ЛОЖНОПОРИСТЫХ БРАХИПОД

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 6 XI 1958)

В классификации брахиопод, разработанной Бичером <sup>(1)</sup> и Шухертом <sup>(2)</sup>, одним из основных признаков для выделения отрядов принимался тип роста раковины на ее ранних стадиях и характер формирования отверстия для выхода ножки. С тех пор накопилось много данных, свидетельствующих о неправильности этих представлений о росте раковины и образовании дельтидия. За последние годы появился ряд работ, авторы которых заменяют прежнюю классификацию новыми схемами, носящими характер временных, часто только морфологических подразделений. При этом некоторые авторы придают решающее значение строению вещества раковины — пористому, непористому или ложнопористому. Купер <sup>(3)</sup> в отряде *Paleotremata* различает три группы: *Impunctate Articulata*, *Punctate Articulata* и *Pseudopunctate Articulata*. Последняя группа, по Роже <sup>(4)</sup>, является отрядом *Protremata Pseudopunctata*. Оба эти автора выделяют среди ложнопористых брахиопод два надсемейства — *Strophomenacea* и *Productacea*. Мур <sup>(5)</sup> также объединяет все ложнопористые формы в один отряд, называя его *Strophomenida*, и различает в нем два подотряда, соответствующие названным выше надсемействам и носящие те же названия.

Хотя строение вещества раковины и имеет большое значение для классификации брахиопод, однако один этот признак не может быть решающим для объединения в одном отряде группы форм, сильно отличающихся по многим другим существенным признакам.

Мюр-Вуд <sup>(6)</sup> разделила ложнопористых брахиопод на четыре подотряда (правда, без указания принадлежности их к одному или нескольким отрядам): *Strophomenoidea*, *Oldhaminoidea*, *Productoidea* и *Chonetoidea*, с надсемействами в каждом.

При составлении «Основ палеонтологии» мы пришли к выводу, что ложнопористые брахиоподы не являются однородной группой, а отчетливо подразделяются на два родственных, но самостоятельных отряда — *Strophomenida* и *Productida*. Общим для этих отрядов, кроме ложнопористого строения раковины, является отсутствие брахиального аппарата и функционирующей ножки у взрослых форм *Productida* и большинства *Strophomenida*. Она присутствует только у некоторых более древних и примитивных форм последнего отряда. Однако другие специфические черты строения, свойственные каждой из этих групп, различны. Они отличаются по внешним признакам, по особенностям внутреннего строения, а также по направлениям филогенетического развития.

У раковин продуктид спинная створка при всем разнообразии ее очертаний всегда остается вогнутой или плоской и по размеру меньше брюшной, тогда как у некоторых строфоменид (например, надсем. *Orthotetacea*) спинная створка выпуклая и по размеру превышает брюшную.

У всех строфоменид (за исключением *Orthotetacea*) обе створки снабжены ареями, часто сложного строения, с дельтидием и хилидием. В противоположность этому у большинства продуктид ареи на створках от-

сутствуют, а если и имеются, то с простым строением (например, Chonetacea и Productellidae и др.).

Очень важным различием является полное отсутствие игл на раковинах у строфоменид и их постоянное присутствие у продуктид, у которых иглы часто бывают одним из существенных элементов скульптуры. У строфоменид обе створки раковины покрыты простыми, не ветвящимися радиальными ребрышками, среди которых различаются основные — более крупные и промежуточные — более тонкие; число ребер увеличивается исключительно путем интеркаляции. В противоположность этому скульптура поверхности раковины продуктид весьма разнообразна и часто бывает сложной комбинацией радиальных и концентрических элементов с разнообразными и различно расположенными иглами. Однако при этом радиальные ребра никогда не дифференцируются на основные и промежуточные, как у строфоменид, и увеличиваются в числе преимущественно путем деления. Часто скульптура бывает неодинаковой на разных стадиях роста раковины и нередко на спинной створке отличается от таковой на брюшной.

Внутреннее строение раковин рассматриваемых групп не менее, если не более, различно. Для систематики строфоменид особенно важно внутреннее устройство брюшной створки, более сложное и разнообразное, чем спинной. Здесь наблюдаются зубы; зубные пластины разной формы и степени развития; срединная септа, которая, срастаясь с зубными пластинами, может образовывать спондилей, и т. д.

В противоположность строфоменидам, у продуктид брюшная створка имеет более простое внутреннее устройство, обычно менее ценна для целей классификации. Существенными ее структурами являются мускульные отпечатки, иногда срединная септа и зубы, всегда лишенные зубных пластин. Спинная створка продуктид обладает то более, то менее сложным кардинальным отростком, разнообразными по форме мускульными и брахиальными отпечатками, часто различными валиками (кардинальными, маргинальными и пр.), срединной септой; ее внутренняя поверхность часто несет особую скульптуру в виде различных сосочков, бугорков, углублений и т. д. Все это делает более важным для систематики продуктид внутреннее строение спинной створки, чем брюшной.

Сказанное дает нам основание считать Strophomenida и Productida самостоятельные систематические единицы ранга отряда со следующими диагнозами:

### Отряд Strophomenida

Раковины ложнопористые, вогнуто- или двояковыпуклые, реже выпукло-вогнутые. На обеих створках ареи с дельтидием и хилидием, реже только на брюшной. Скульптура из радиальных ребрышек; основных — выпуклых; промежуточных — более слабо выраженных; число ребер увеличивается исключительно интеркаляцией. Иглы отсутствуют. В брюшной створке — зубы, зубные пластины. Ручной аппарат, настоящие круры и брахиальные отпечатки отсутствуют. Ордовик — триас. Надсемейства: Plectambonitacea, Strophomenacea, Stropheodontacea, Orthotetacea.

### Отряд Productida

Раковины ложнопористые, вогнуто-, реже плоско-выпуклые. Ареи на створках имеются или отсутствуют. Скульптура разнообразная. Полные иглы на поверхности одной или обеих створок и вдоль кардинального края. В брюшной створке если есть зубы, то без зубных пластин. Ручной аппарат и все связанные с ним структуры отсутствуют. Имеются брахиальные отпечатки; кардинальный отросток — сложного строения. Силур — пермь. Надсемейства: Chonetacea, Productacea, ? Oldhaminacea.

Мы помещаем надсем. Oldhaminacea в состав отряда Productida условно. Представители этого надсемейства настолько сильно морфологически отличаются от всех остальных ложнопористых брахиопод, что быть может



эта группа, несмотря на ее малочисленность и кратковременность существования, заслуживает выделения в более крупную систематическую категорию, ранга подотряда, как это делают Вильямс (7) и Мюр-Вуд (6), или даже отряда.

Из приведенных диагнозов видно, что в нашем понимании отряд Strophomenida в общем соответствует надсем. Strophomenacea Купера (3), подотряду Strophomenacea Мура (5) и подотряду Strophomenoidea Мюр-Вуд.

Однако мы не включаем в него своеобразную группу Thecidea-сеа, которая, как показал Вильямс (8), не является родственной ложнопористым брахиоподам. Отряд Productida соответствует в основных чертах надсем. Productacea в понимании Купера и подотрядус этим же названием Мура. В классификации Мюр-Вуд отряду Productida соответствуют подотряды Chonetoida, Productoidea и Oldhaminoidea. В нашей схеме эти группы имеют ранг надсемейств. И если можно до некоторой степени согласиться с Мюр-Вуд о значительной систематической обособленности Oldhaminoidea, то большое морфологическое сходство и филогенетическая близость между представителями Productacea и Chonetacea заставляют нас отнести их к систематическим категориям более низкого ранга.

Переходя к рассмотрению истории развития ложнопористых брахиопод, отметим, что Strophomenida возникли в начале ордовика от ортид; в этом же периоде появились и все надсемейства этого отряда. Расцвет надсем. Plectambonitacea был приурочен к ордовику; в силуре число его родов резко сократилось, а в среднем девоне вымерли их последние виды. Представители надсем. Strophomenacea также были особенно многочисленными в ордовике. В силуре известны только немногие их роды, число которых продолжало постепенно сокращаться до полного исчезновения в начале карбона. Надсем. Stropheodontacea появилось в небольшом числе родов в ордовике, продолжало развиваться в силуре и достигло максимального развития в девоне, в конце которого оно прекратило свое существование. Формы, объединенные в надсем. Orthotetacea и известные с ордовика, были представлены в нижнем палеозое всего одним родом. В девоне и особенно карбоне, когда другие Strophomenida уже исчезли, число родов постепенно увеличивалось и достигло максимума в начале перми. В начале мезозоя известны их последние формы.

Наиболее древние Productida, надсем. Chonetacea, появились в силуре, отделившись от Plectambonitacea. Постепенно развиваясь, Chonetacea достигли некоторого максимума в карбоне и вымерли в конце перми. Следует отметить, что эта группа не претерпела в течение всего времени своего длительного существования значительных изменений и всегда была представлена небольшим числом форм. В среднем девоне от Chonetacea взяли свое начало Productacea. Это надсемейство имело относительно короткую, но яркую историю. Появившись сразу в большом числе родов, оно достигло максимума в карбоне, и почти в таком же количестве продолжало существовать до конца перми. Представители этого надсемейства отличались большим разнообразием форм и громадным числом особей, что дало право называть каменноугольные моря «продуктусовыми». В конце карбона и в

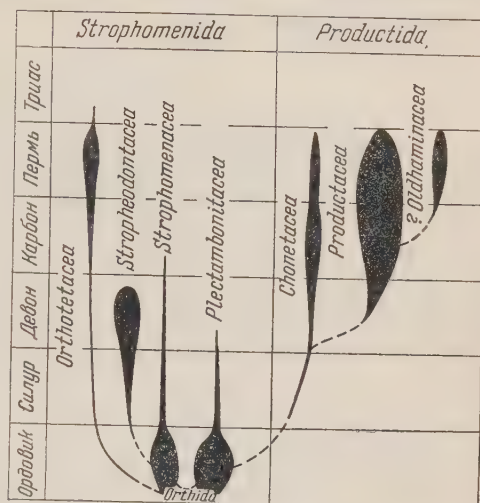


Рис. 1. Схема развития отрядов Strophomenida и Productida

перми разнообразие форм *Productida* было наибольшим. К этому времени приурочено появление прикрепленных раковин неправильной формы — обкаловидных *Richthofeniidae* и своеобразных пальчаторассеченных представителей надсем. *Oldhaminacea*, просуществовавших до конца палеозоя.

Мы остановились на рассмотрении только высших категорий; более детальная система обоих отрядов должна быть освещена особо.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
4 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. E. Beecher, *Am. J. Sci.*, 41 (1891); 44 (1892). <sup>2</sup> C. Schuchert, C. M. Le Vene, *Fossilium Catalogus*, 1929. <sup>3</sup> G. A. Cooper, *Phylum Brachiopoda*, в кн. H. W. Shimer, R. R. Shrock, *Index Fossils North America*, 1944, p. 277. <sup>4</sup> J. Roger, *Brachiopodes*, в кн. J. Piveteau, *Traité de Paléontologie*, 2, 1952, p. 1. <sup>5</sup> R. C. Moore, *Brachiopoda*, в кн. R. C. Moore, C. G. Lalicker, A. G. Fischer, *Invertebr. Fossils*, 1952, p. 197. <sup>6</sup> H. M. Muir-Wood, *History Classification of Phylum Brachiopoda*, 1955. <sup>7</sup> A. Williams, *J. Washington Acad. Sci.*, 43, № 9, 1953. <sup>8</sup> A. Williams, *Nature*, 175, 1123 (1955).

Г. Д. ГУБИН и А. К. ЮРКИНА

**ГИСТОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РИБОНУКЛЕИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ И ГЛИКОГЕНА В ТКАНЯХ ЖИВОТНЫХ, НАХОДЯЩИХСЯ  
В РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ**

*(Представлено академиком А. И. Опариным 14 X 1958)*

Рядом работ (<sup>6-10</sup>) как на изолированных тканях, так и на тканях целого организма установлено трехфазное изменение количества нуклеиновых кислот при тканевых повреждениях.

При «входе в повреждение» количество рибонуклеиновой кислоты РНК снижается (первая фаза). При усилении повреждения количество РНК значительно возрастает (вторая фаза). При необратимом повреждении и гибели клетки концентрация РНК в ней резко уменьшается вследствие вымывания РНК (<sup>1,2,4,6,8</sup>) (третья фаза).

При повреждении ткани отмечается также изменение характера углеводного обмена, в частности, усиление процесса гликолиза (<sup>3,11</sup>). Вопрос взаимосвязи обмена нуклеиновых кислот с углеводным обменом изучен весьма слабо. В работе А. Н. Трифионовой и Б. М. Тихомирова (<sup>10</sup>) есть попытка постановки вопроса о связи усиления анаэробного типа обмена вещества с накоплением в клетке РНК.

Цель проведенного исследования — выяснить характер концентрации РНК и гликогена в клетках тканей, взятых от животных, находящихся в различных физиологических состояниях (здоровые; авитаминозные; голодающие разные сроки).

Объектом исследования служила ткань печени 20 морских свинок. Для изучения изменения концентрации РНК и гликогена нами избрана ткань печени как орган, богатый и РНК, и гликогеном. Контрольная группа морских свинок (8 животных) получала нормальный пищевой рацион. Опытную группу составляли, во-первых, 4 морские свинки с развитым авитаминозом С, который вызывался авитаминозной диетой и, во-вторых, 8 морских свинок, полностью голодающих на протяжении различных сроков (15 и 18 час., 22 часа, 1, 2, 4, 8, 9 суток).

Вес животных (как опытных, так и контрольных) определялся систематически дважды в неделю. Голодающие животные взвешивались ежедневно. Все животные были в возрасте 5—6 мес.

Животные убивались декапитацией. Затем быстро извлекалась печень и фиксировалась в смеси Карнуа, после чего проводилась проводка через спирты и заливка в парафин. Приготовленные на микротоме срезы равной толщины тканей контрольных и опытных животных приклеивались на одно стекло. Это обеспечивало одинаковые сроки окраски и промывки срезов.

Часть препаратов использовалась для определения РНК, часть — для определения гликогена. РНК определялась методом Браше (окраска пиронином и метиленовым зеленым). Базофилия ткани, исчезающая при действии специфического фермента — рибонуклеазы, характеризует содержание РНК в ткани. Чем интенсивнее связывается тканью основной краситель, тем больше содержится в ней РНК.



Часть препаратов перед окраской обрабатывалась рибонуклеазой и Роскину и трихлоруксусной кислотой. Гликоген определялся в срезах тканей методом Шабдаша и йодной реакцией. Выявление гликогена этими методами контролировалось при помощи растворения гликогена пталином при 37°.

Изучение характера концентрации РНК и гликогена в тканях здоровых и авитаминозных животных показало во всех без исключения опытах следующее:



Рис. 1. Базофилия клеток печени морских свинок (метод Браше). *а* — контроль, *б* — авитаминоз, *в* — голодание 18 час. Ок. 8, об. 46X

1. Клетки ткани печени авитаминозных морских свинок значительно базофильнее печеночных клеток здоровых, нормально питающихся животных. Это свидетельствует о высокой концентрации РНК в клетках печени авитаминозных животных (см. рис. 1 *а* и *б*).

Связывание метилового зеленого ядрами клеток в контроле и опыте в большинстве случаев тождественно. В ряде препаратов наблюдается более слабое окрашивание метиловым зеленым ядер клеток печени авитаминозных животных.

Наши данные об увеличении концентрации РНК в тканях печени животных с авитаминозом С согласуются с данными Б. И. Гольдштейна, Л. Г. Кондратьевой и Н. Д. Герасимова<sup>(5)</sup>, установивших биохимическим методом резкое возрастание количества РНК в тканях надпочечников и селезенки, взятых от морских свинок с авитаминозом С.



Рис. 2. Определение гликогена в клетках печени морских свинок (метод Шабдаша). *а* — контроль, *б* — авитаминоз, *в* — голодание 18 час. Ок. 8, об. 46X

II. По содержанию гликогена клетки ткани печени здоровых и авитаминозных животных резко различаются. Если клетки печени здоровых животных богаты гликогеном, который заполняет в виде глыбок всю цитоплазму клетки, то клетки печени авитаминозных животных совершенно лишены запасов гликогена. Изредка в отдельных клетках выявляются мелкие глыбки полисахарида (см. рис. 2 *а* и *б*).

Из приведенного экспериментального материала напрашивается вывод, что установленная обратнопропорциональная зависимость между концентрацией РНК и гликогена в клетках печени здоровых и авитаминозных животных либо является следствием какого-то фактора, действующего и на РНК, и на гликоген, либо говорит о закономерности более широкого порядка, имеющей место не только при авитаминозе.

Для выяснения данного вопроса нами проведена серия опытов по сравнительному изучению концентрации РНК и гликогена у здоровых и голодающих животных. Морские свинки голодали, как уже указывалось, в течение различных сроков. Вес животных падал от 45—50 г при кратковременном голодании (не более суток) до 100—150 г при длительном голодании. Особый интерес для нас представляло выяснение характера изменения количества РНК в печени животных, голодавших минимальный срок (не более суток), в течение которого и происходит расход основного

запаса гликогена в печени. Максимальное падение веса животных наблюдалось именно в 1-е сутки.

Экспериментальный материал четко показал, что при голодании животных в течение 15; 18; 22 и 24 час. гликоген, выявляемый методом Шабадша, в клетках печени отсутствует, а базофилия этих клеток весьма резко возрастает. Разницы в степени базофилии клеток печени животных, голодающих различный срок, нам отметить не удалось. Следует заметить, что усиление базофилии цитоплазмы печени голодающих животных несколько слабее, чем авитаминозных (см. рис. 1 в и 2 в). При длительных сроках голодания (4—9 дней) базофилия клеток печени сохраняется выше, чем у контрольных. Однако при этом отмечается довольно резкое сжатие клеток. Мы не обнаружили разницы в адсорбции ядрами клеток метилового зеленого в контроле и опыте.

Нами сравнительно изучена также концентрация РНК и гликогена в срезах тканей печени 5 разных контрольных животных. Клетки этих срезов отличались некоторой вариабильностью в концентрации гликогена, что легко констатировалось даже при визуальном изучении препаратов. Проведенное гистохимическое изучение содержания РНК в клетках этих же 5 контролей показало, что чем более гликогена содержится в клетках, тем менее они базофильны, и, напротив, клетки тканей с меньшим количеством гликогена характеризуются более высокой базофилией, т. е. повышенной концентрацией РНК.

Таким образом, наше исследование показало следующее.

1. Клетки печени авитаминозных животных и голодающих (особенно в пределах суток) характеризуются более высокой концентрацией РНК, чем клетки печени здоровых, нормально питающихся животных.

2. При увеличении концентрации РНК в клетках печени опытных животных, как правило, наблюдается уменьшение содержания гликогена. Увеличение количества РНК и уменьшение количества гликогена в ткани авитаминозных и голодающих животных, возможно, связано с усилением гликолитических процессов, так как известно, что при регенерации и повреждении клетки усиливается гликолиз<sup>(3, 11)</sup>, и, в то же время, при этом увеличивается концентрация РНК<sup>(2, 12)</sup>. Изучение изменения характера концентрации РНК и гликогена в клетках тканей при других физиологических состояниях организма должно быть предметом дальнейших исследований.

Свердловский государственный  
медицинский институт

Поступило  
2 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Александров, С. Е. Манойлов, Б. В. Орлов, ДАН, 83, № 5 (1952). <sup>2</sup> Н. Ф. Баракина, ДАН, 86, № 5, 1367 (1952). <sup>3</sup> Н. В. Бромлей, В. Н. Орехович, Усп. совр. биол., 2, в. 3, 117 (1933). <sup>4</sup> Е. М. Брумберг, Л. Ф. Ларионов, Г. М. Кондратьев, А. В. Королев, ДАН, 88, № 6 (1953). <sup>5</sup> Б. И. Гольдштейн, Л. Г. Кондратьева, Н. А. Герасимов, ДАН, 83, № 3, 540 (1952). <sup>6</sup> Г. Д. Губин, Гистохимическая характеристика ткани, консервируемой по методу акад. В. П. Филатова, Диссертация, Свердловск, 1956; Бюлл. эксп. биол. и мед., № 10 (1958). <sup>7</sup> З. К. Леутская, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 10 (1957). <sup>8</sup> А. Н. Трифонова, ДАН, 61, № 5, 917 (1948). <sup>9</sup> А. Н. Трифонова, ДАН, 85, № 4, 948 (1952). <sup>10</sup> А. Н. Трифонова, Б. М. Тихомиров, ДАН, 85, № 5, 1185 (1952). <sup>11</sup> А. Н. Трифонова, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1956). <sup>12</sup> Т. М. Яковлева, ДАН, 83, № 3, 750 (1952).

А. С. ИОНТОВ

## ТОПОГРАФИЯ КЛЕТОК ГОЛЬДЖИ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ МЕЖНЕЙРОННЫХ СВЯЗЕЙ КОРЫ МОЗЖЕЧКА

(Представлено академиком К. М. Быковым 23 X 1958)

Из классических работ Кахаля (2), Бехтерева (1) и др. мы знаем, что клетки Гольджи в коре мозжечка млекопитающих располагаются на различных уровнях зернистого слоя. Не менее хорошо известно, что эти клетки

существенно между собой различаются величиной, формой, протяженностью и местом окончания отростков. Последнее обстоятельство имеет особо важное значение, так как указывает на неоднозначную роль этих клеток в объединении различных слоев и элементов коры мозжечка.

В последнее время удалось установить, что клетки Гольджи зернистого слоя коры мозжечка кошки играют весьма большую роль в межнейронных связях (3). Было обнаружено большое количество петлевидных синапсов на телах и отростках некоторых видов этих клеток. При помощи специально поставленных экспериментов было выяснено, что значительным числом таких петлевидных синапсов заканчиваются особые волокна, вступающие из белого вещества в зернистый слой коры мозжечка (4). Как правило, эти нервные волокна поднимаются по ходу отростков клеток Гольджи, проникающих в белое вещество. Достигнув зернистого слоя, они распространяются вдоль



Рис. 1. Переход дендрита клетки Гольджи в зернистый слой коры противоположной стороны мозжечковой извилины. Кора мозжечка кошки. Импрегнация по Гольджи — Дейнека. Ок. 15, об. 8X

отростков и тел клеток, вступая в состав перичеселлюлярного сплетения. Отдельные исследователи ранее, а позднее Тзанг Ю-чен (5)



и мы наблюдали выход дендрита клетки Гольджи в белое вещество и вступление его в зернистый слой коры мозжечка противоположной стороны

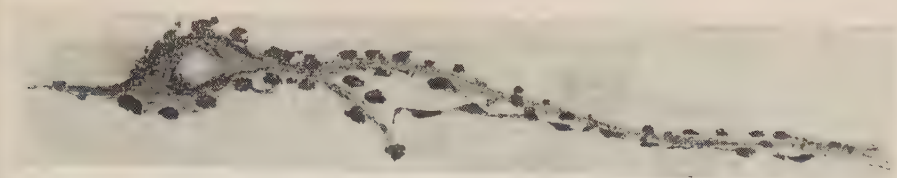


Рис. 2. Клетка Гольджи из белого вещества мозжечковой извилины кошки с множеством дегенерирующих петлевидных синапсов. Импрегнация по Гольджи—Дейнека. Ок 15, об. 90X

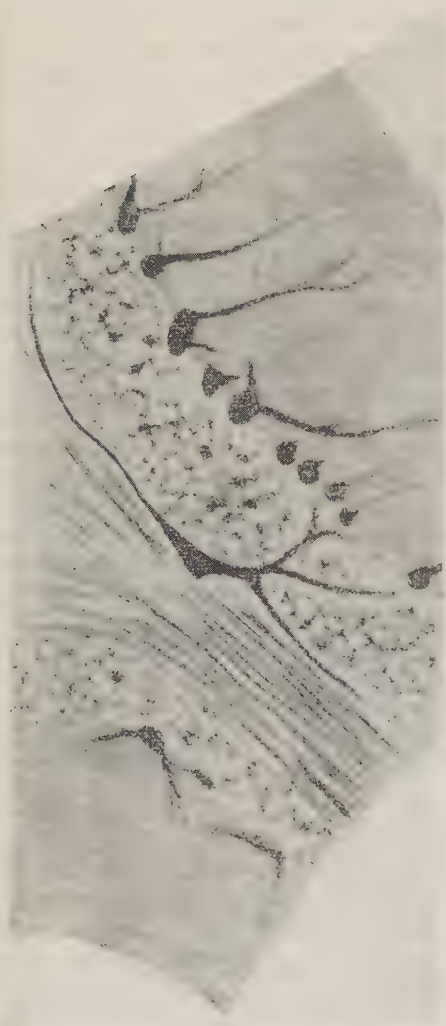


Рис. 3. Клетка Гольджи, располагающаяся на границе зернистого слоя коры и белого вещества мозжечковой извилины кошки. Импрегнация по Гольджи—Дейнека. Ок. 15, об. 8X

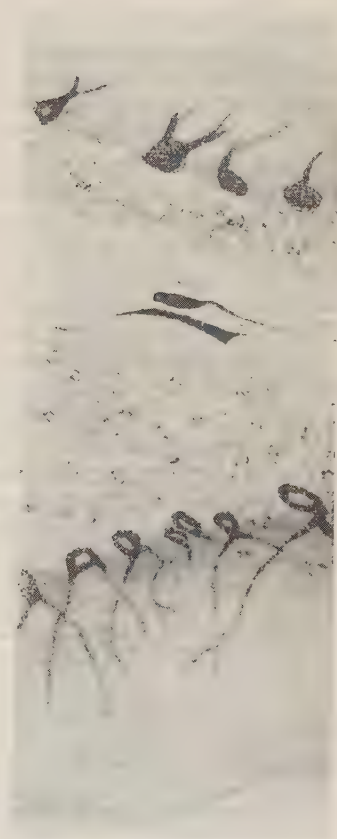


Рис. 4. Две клетки Гольджи в белом веществе мозжечковой извилины кошки. Импрегнация по Гольджи—Дейнека. Ок. 15, об. 8X

мозжечковой извилины (рис. 1). Все сказанное с достаточной ясностью указывает на большое значение клеток Гольджи в системе межнейронных отношений коры мозжечка. В связи с изложенным выше, большой интерес

представляют следующие наблюдения. При изучении межнейронных связей коры мозжечка кошки нам неоднократно удавалось наблюдать разнообразные варианты атипичного положения клеток Гольджи. Тела и отростки этих клеток были покрыты большим числом синапсов и отдельных приводящих волокон, дегенерирующих в связи с рассечением белого вещества (рис. 2). Нами были отмечены следующие варианты атипичной топографии тел клеток Гольджи. В первом из них тело такой клетки частично располагалось в белом веществе мозжечковой извилины, другой своей частью — в зернистом слое коры. Большая часть отростков такой клетки простиралась в зернистый слой и достигала молекулярного слоя. Другая часть отростков располагалась в белом веществе. Вторым вариантом атипичной топографии представлен клеткой Гольджи, тело которой лежало на границе зернистого слоя и белого вещества. При этом большая часть отростков простиралась в зернистый слой, охватывая значительный по площади сектор коры (рис. 3). Как видно из рисунка, тело клетки уже находилось за пределами зернистого слоя и тесно к нему прилегало одной своей стороной. Третий, известный по описанию отдельных авторов, вариант включает клетки, тела которых целиком и полностью располагались в пределах белого вещества. Часто встречались одиночные, реже — две клетки (рис. 4). В ряде случаев от тела таких клеток отходили 1—2 отростка, направляющихся в зернистый слой коры мозжечка. Остальные отростки распределялись среди волокон белого вещества, и проследить их дальнейший ход не представилось возможным. Характер размещения описанных клеток и их строение показывают, что они ни в коей мере не могут быть идентифицированы с клетками ядер мозжечка, так как обнаружены далеко за пределами расположения этих ядер в дистальных отделах мозжечковых извилин. Одни из таких клеток лежат на границе белого вещества и зернистого слоя, другие частично внедряются в зернистый слой. Перерождение синапсов и приводящих волокон при рассечении отдаленно лежащего участка белого вещества мозжечка имеет существенное значение. Оно указывает, что эти волокна, заканчивающиеся синапсами на клетках Гольджи, при посредстве этих последних проводят импульсы к коре и другим отделам мозжечка. В отличие от общеизвестных картин, передача этих импульсов на клетки Гольджи происходит не в зернистом слое, а в местах, соответствующих описанным топографическим вариантам. Последнее обстоятельство может существенно изменять характер межнейронных отношений в участках атипичной топографии клеток Гольджи. Происхождение описанных выше вариантов положения тел клеток Гольджи, по нашим представлениям, объясняется задержкой миграции клеток в период эмбриогенеза и последующей их дифференцировкой на различных этапах пути к месту нормального их размещения в зернистом слое.

Институт физиологии им. И. П. Павлова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Бехтерев, Проводящие пути спинного и головного мозга, Ч. II, Волокна мозжечка, волокна мозговых полушарий и общий обзор проводящих систем, СПб., 1898.  
<sup>2</sup> R. S a j a l, Trabajos, Madrid, 4 (1906). <sup>3</sup> А. С. Ионтов, Тез. докл. I Белорусской конфер. анатомов и гистологов, Минск, 1957. <sup>4</sup> А. С. Ионтов, Тез. докл. VI Всесоюзн. съезда анатомов, гистологов и эмбриологов, 1958, стр. 391. <sup>5</sup> T s a n g V ü - C h ' u a n, Sci. Sinica, 5, 3, 535 (1956).

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДЫХАТЕЛЬНЫХ ПУТЕЙ И ЛЕГКИХ АФРИКАНСКОГО ХОРЬКА

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 3 XI 1958)

Первым серьезным шагом в изучении гриппа человека были эксперименты, проведенные Смитом, Эндрюсом и Лейлоу<sup>(5)</sup> на африканских хорьках. С тех пор исследователи с успехом пользуются хорьками для всестороннего изучения гриппозной инфекции. В этой связи особого внимания заслуживают данные о микроскопическом строении и спонтанной патологии дыхательной системы хорька, представляющие собой одну из предпосылок к морфологическим исследованиям экспериментальной гриппозной инфекции.

Френсис и Стюарт-Харрис<sup>(2)</sup>, а затем Перрин и Олифант<sup>(3)</sup> показали, что передняя и средняя носовые раковины, носовая перегородка и боковые стенки носовой полости выстланы у хорька, как и у человека, многорядным призматическим мерцательным эпителием. Задняя раковина, верхняя часть задней половины носовой перегородки и свод полости носа покрыты обонятельным эпителием. Таким образом, орган обоняния у хорька развит сильнее, чем у человека. Однако тонкое строение обонятельной оболочки у хорька и у человека в общем довольно одинаковое. По данным Шопы<sup>(4)</sup>, нет отличий и в микроскопическом строении нижних дыхательных путей и легких у хорька по сравнению с другими млекопитающими (в том числе и человеком).

Настоящее исследование проведено на 16 хорьках (вес каждого хорька 300—1500 г). Животные умерщвлялись введением воздуха в полости сердца (воздушная эмболия). У убитого хорька перед вскрытием грудной клетки перевязывалась трахея (для предотвращения спадения легких). Легкие вместе со вскрытой грудной клеткой фиксировались *in toto* в 10% формалине и заливались в парафин с целлоидином. Срезы окрашивались гематоксилином, муцикармином, тионином, азур-эозином, железным гематоксилином Гейденгайна и по Маллори. Замороженные срезы окрашивались судан- $\alpha$ -нафтолом по Гольдману и суданом III.

**Результаты исследования.** Нижние дыхательные пути и легкие хорька очень похожи по своему строению на органы дыхания других млекопитающих и человека. Перегородки легочных альвеол у хорька тонкие и сравнительно бедные клетками: гортань, трахея и крупные бронхи снабжены хрящами и железами и выстланы многорядным призматическим мерцательным эпителием, содержащим большое число бокаловидных клеток. Вместе с тем удается отметить ряд особенностей тонкого строения нижних дыхательных путей и легких хорька.

1. Мелкие бронхи у хорька, как и у других млекопитающих (и у человека), не имеют хрящей и желез и выстланы однослойным изопризматическим эпителием. Однако на окрашенных парафиновых препаратах цитоплазма клеток эпителия выглядит бесцветной и почти пустой; лишь в некоторых клетках едва выделяются бледные зернистые структуры и в небольшом количестве рассеяны неоднородные по форме и величине, по большей части очень мелкие зерна, красящиеся в нежный розовый цвет эозином или бледный серый цвет железным гематоксилином Гейденгайна.



У большей части таких клеток бросается в глаза преобладающая, очень правильная, округлая или лишь слегка овальная форма ядра. Хроматин в ядре расположен компактно, и ядро окрашивается довольно диффузно темный цвет гематоксилином.

На замороженных срезах, окрашенных суданом III, никаких жировых включений в цитоплазме эпителия обнаружить не удается. Обработка срезов по Бесту на присутствие гликогена не дает каких-либо определенных результатов.

Таким образом, клетки эпителия мелких бронхов хорька отличаются от эпителия мелких бронхов других млекопитающих структурными особенностями и окрашиваемостью цитоплазмы и на парафиновых препаратах имеют вид почти пустого, бесцветного ядросодержащего пузырька, окруженного четко выступающей оболочкой.

Кроме того, можно обратить внимание на толстый слой циркулярных гладких мышечных волокон стенки мелких бронхов, который развит у хорьков гораздо сильнее, чем у других млекопитающих. Вследствие сокращения этого слоя мышечных волокон, очевидно посмертного, просвет мелких бронхов нередко представляется резко суженным, даже щелевидным; тонкая слизистая оболочка при этом собрана в продольные складки, тесно прилежащие друг к другу.

2. Альвеоларно-трубчатые железы гортани, трахеи и крупных бронхов у хорька имеют такое же строение, как и у других млекопитающих (и у человека). Однако у хорька концевые отделы желез вырабатывают секреторное вещество, дающее положительную реакцию на оксидазу (окраска по Леле и по Гольдману). Гранулы этого секрета окрашиваются так же, как и зернистость лейкоцитов,— в темно-фиолетовый или черный цвет по Лелю и в красный цвет судан- $\alpha$ -нафтолом по Гольдману, что свидетельствует о наличии в них оксидазы, находящейся в прочном соединении с молекулами липоидов (рис. 1).

Клетки концевых отделов одной и той же железы обычно имеют различную форму и строение и отличаются по количеству, по расположению и по величине секреторных гранул в апикальной цитоплазме. Особенно много гранул секрета, неоднородных по величине, частично сливающихся в более крупные глыбки, окрашивающихся в красный цвет судан- $\alpha$ -нафтолом, содержится в апикальной цитоплазме тех клеток, которые находятся в стадии предшествующей отделению секрета. После отделения секрета зона зернистой апикальной цитоплазмы представляется резко уменьшенной в размерах, а базальная гомогенная зона увеличенной.

Этот секрет, более густой, чем обычный серозно-слизистый, содержится в виде глыбчатых масс в просвете многих мелких бронхов почти на всем их протяжении (рис. 2). В бронхах крупного и среднего калибра и в альвеолах обнаружить его не удается.

Таким образом, отмечается избирательное накопление продуктов секреции в бронхах мелкого калибра, хотя, как это указывалось выше, мелкие бронхи у хорька не имеют желез и никаких секреторных веществ не вырабатывают. Поэтому можно полагать, что мелкие бронхи у хорька отличаются не только своеобразной структурой эпителия, но и обнаруживают способность задерживать и накапливать в своем просвете аспирированные из гортани, трахеи и из крупных бронхов физиологические продукты секреции, богатые ферментом оксидазой.

3. К числу других образований, функциональное значение которых также остается для нас неясным, относятся островки кости, постоянно встречающиеся среди альвеол в верхушечных и в диафрагмальных долях обоих легких, а также однослойный плоский мерцательный эпителий плевры (см. рис. 2).

З а к л ю ч е н и е. Таким образом, удастся отметить некоторые особенности в тонком строении дыхательных путей хорька, из которых особого внимания заслуживает своеобразная секреция желез гортани, трахеи



Рис. 1. Наличие оксидазоположительного секреторного вещества в концевых отделах желез трахеи. Фенолсвая реакция по Леле

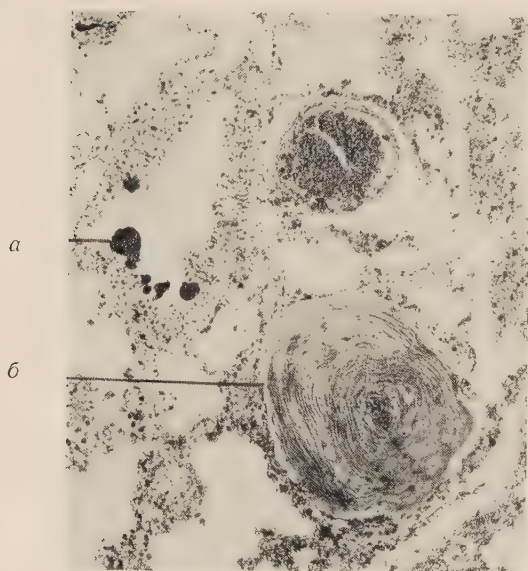
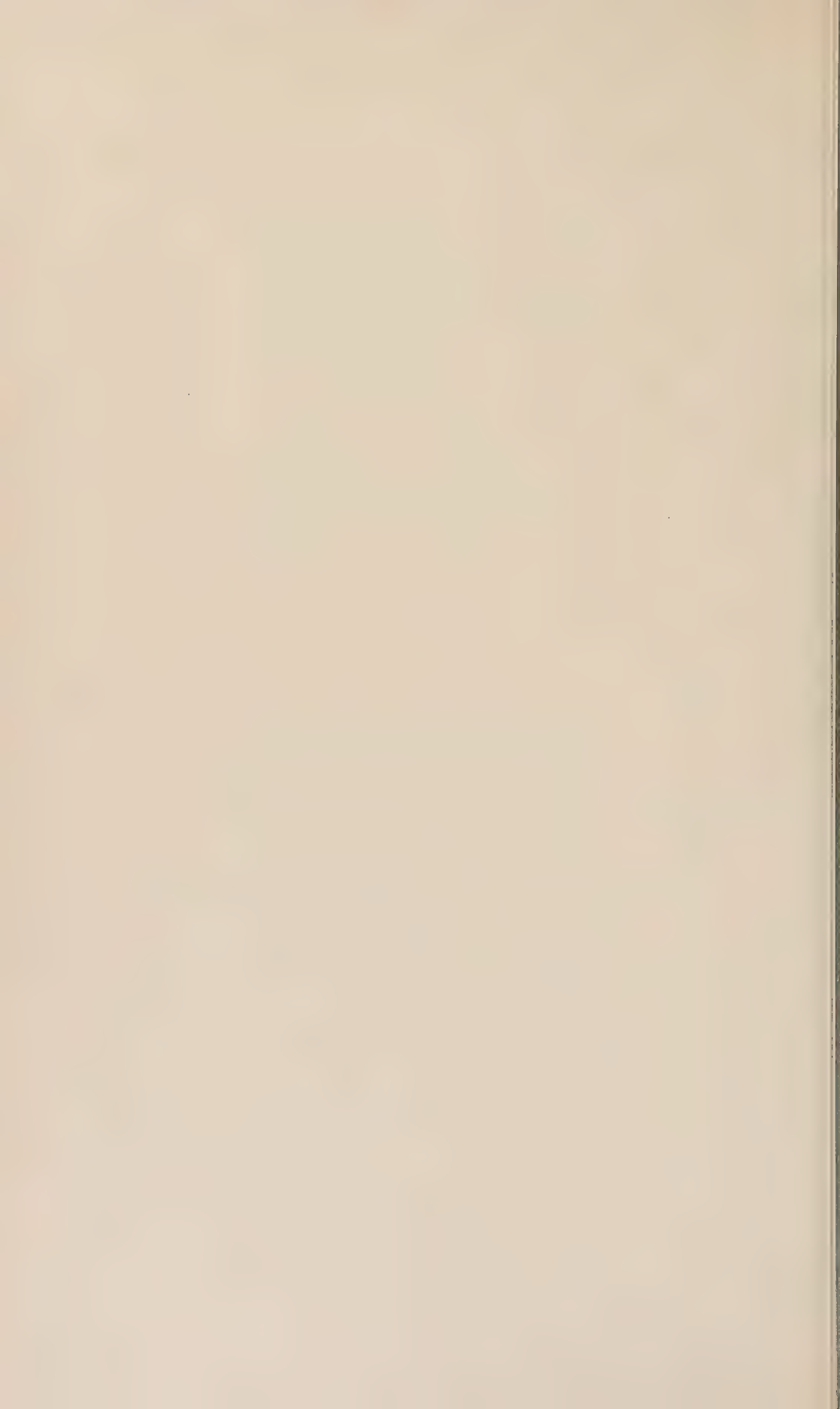


Рис. 2. Густые глыбчатые массы оксидазоположительного вещества в просвете мелкого бронха (а) и островок костной ткани в паренхиме легкого (б). Окраска судан- $\alpha$ -нафтолом по Гольдману





и крупных бронхов, вырабатывающих липоидные вещества, богатые ферментом оксидазой.

О существовании такой секреции у других млекопитающих животных никаких указаний в доступной нам литературе найти не удалось. По данным Н. Ф. Лебедевой<sup>(1)</sup>, в клетках концевых отделов желез гортани и трахеи человека иногда встречаются липоидные включения, находящиеся в прочном соединении с белками клеточной цитоплазмы. Однако в железах человека совсем не обнаруживается фермент оксидаза, постоянно присутствующий в железах хорька.

Своеобразный характер секрета в железах гортани, трахеи и крупных бронхов, равно как и другие отмеченные нами особенности тонкого строения нижних дыхательных путей и легких хорька, имеют, конечно, вполне определенное, но пока еще неясное биологическое значение. Однако совершенно очевидно, что эти данные должны учитываться при экспериментальном изучении на этих животных различных заболеваний органов дыхания, и в частности при экспериментально-морфологическом изучении гриппозной инфекции.

Институт экспериментальной медицины  
Академия медицинских наук СССР

Поступило  
23 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Ф. Лебедева, Zs. f. Hals-, Nasen und Ohrenheilkunde, **25**, 5, 518 (1930).  
Th. Francis, C. H. Stuart-Harris, J. Exp. Med., **68**, 812 (1938).  
T. L. Perrin, J. W. Oliphant, Publ. Health. Rep., Washington, **55**, 1077 (1940).  
<sup>4</sup> R. E. Shope, J. Exp. Med., **60**, 49 (1934).  
<sup>5</sup> W. Smith, C. H. Andrews, P. P. Laidlow, Lancet, **225**, 66 (1933).

Н. А. ЛЕБЕДЕВА

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИПЛОИДОВ И ТЕТРАПЛОИДОВ  
*SOLANUM VERRUCOSUM* SCHLECHTD

(Представлено академиком Н. В. Цициным 22 XI 1958)

Дикий мексиканский диплоидный вид картофеля *S. verrucosum* принадлежит к серии *Demissa* Buk. Некоторые из образцов этого вида отличаются устойчивостью к заболеванию фитофторозом наравне с образцами *S. demissum* Lindl. (<sup>10</sup>) и поэтому представляют интерес для селекции картофеля.



Рис. 1. Лист, цветок и ягода *S. verrucosum*. а — диплоид ( $2n = 24$ ), б — тетраплоид ( $2n = 48$ ),  $\frac{1}{3}$  nat. вел.

тофеля на фитофтороустойчивость. Нами были получены тетраплоидные растения *S. verrucosum* и подвергнуты сравнительному изучению с диплоидной формой.

Для получения полиплоидов сухие семена *S. verrucosum* проращивались в чашке Петри на 0,5% водном растворе колхицина. Когда проростки достигали 1,5—2 мм, они высаживались в ящики, а затем пикировались в горшки, и последние прикапывались в открытых парниках. Здесь же рядом высаживались также в горшках диплоидные сеянцы *S. verrucosum*.

Тетраплоидные растения *S. verrucosum* ( $2n = 48$ ) отличались от диплоидных большей вегетативной мощностью. Общая высота тетраплоидов 50—60 см, а диплоидов 30—40 см; стебель у тетраплоидов толще и сильнее окрашен антоцианом, лист крупнее, более темной окраски, доли листа круп-

нее и шире. Длина листа среднего яруса у тетраплоида 14—16 см, у диплоида 10—12 см. Все части цветка у тетраплоида крупнее, чем у диплоида; диаметр венчика у тетраплоида 35—38 мм, у диплоида 25—28 мм. Все тетраплоидные сеянцы отличались от диплоидных большей вегетативной мощностью, но не все в одинаковой степени. Два растения были особенно мощными. Здесь имело место расщепление в количественном выражении морфологических признаков. Клубни у тетраплоидов более крупные, чем у диплоидов, образуются только на коротком дне, так же как и у диплоидов. Урожай клубней в среднем на 1 растение в 2—2,5 раза больше.

Фертильность тетраплоидов *S. verrucosum* в первый год получения была очень снижена по сравнению с диплоидами. Из имеющихся у нас в 1956 г. 22 тетраплоидов только 2 растения дали ягоды от самоопыления, в то время как у диплоидов каждое растение дало ягоды от самоопыления. Всего в первый год получено 7 ягод от самоопыления, количество семян в них от 27 до 73, а у диплоидов 150—200.

В 1957 г. от каждого из полиплоидов были высажены клубни, а также произведен посев семян первого поколения тетраплоидов. Фертильность как клубневого, так и семенного поколения значительно возросла по сравнению с предыдущим годом, почти каждое растение дало ягоды от самоопыления. 3 полиплоидных растения дали такое же количество ягод на 1 растение, как и диплоиды. Количество семян в ягодах от 50 до 114.

В 1957 г. как диплоиды, так и тетраплоиды были в лабораторных условиях подвергнуты искусственному заражению агрессивными расами фитофторы. Ни те, ни другие не были поражены. В полевых условиях, несмотря на сильное распространение фитофторы, и диплоиды и тетраплоиды *S. verrucosum* оставались здоровыми до заморозков.

Цитологический анализ сеянцев первого и второго семенного поколения полиплоидов *S. verrucosum* (всего было проанализировано около 100 растений) показал у всех сеянцев наличие 48 хромосом, не было обнаружено ни одного случая возврата к исходному числу хромосом, что говорит о том, что полученный тетраплоид вполне константен и хорошо воспроизводит себя при семенном размножении. Морфологические отличия тетраплоидов полностью сохраняются как при клубневом, так и при семенном размножении.

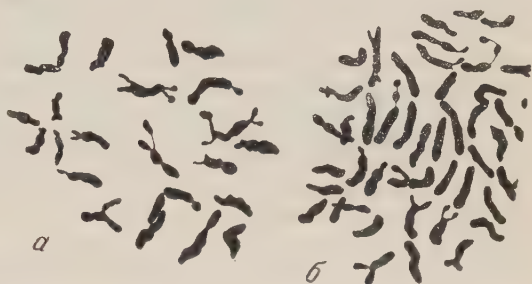


Рис. 2. Строение хромосомного аппарата у диплоида (а) и тетраплоида (б) *S. verrucosum*. Срезы кончиков корней. Зарисовано при увел. 2500X

Таблица 1

Название растения	Число хромосом	Сырой вес ботвы; г	Сухой вес ботвы, г	Сухое вещество, %	Сырой вес подземн. части, г	Сухой вес подземн. части, г	Сухое вещество, %
<i>S. verrucosum</i>	24	53	5,5	10,40	140	13	9,28
<i>S. verrucosum</i>	48	147	14,7	10,00	200	19	9,50

В 1958 г. у диплоидов и тетраплоидов исследовались сырой и сухой вес надземной и подземной (столоны и корни) частей растения, листовая поверхность, интенсивность транспирации, а также проводился биохимический анализ ботвы на содержание крахмала, сахаров, белка, хлорофилла, аскорбиновой кислоты. Биохимический анализ выполнен Г. А. Луковниковой,



за что автор приносит ей глубокую благодарность. Сырой и сухой вес надземной части тетраплоидных растений в среднем по 10 растениям оказался в 2,7 раза выше, чем у диплоидов. Вес подземной части у этих же 10 растений выше, чем у диплоидов, в 1,4 раза.

Листовая поверхность 1 растения у диплоидов (подсчет производился методом сплошной наклейки долей и долек листа на бумагу с последующим измерением заклеенной площади) в среднем по 5 растениям равна 420,3 см<sup>2</sup>, а у тетраплоидов 754,5 см<sup>2</sup>, т. е. в 1,78 раза больше. Интенсивность транспирации изучалась в конце июля при температуре воздуха 24,5° и при относительной влажности воздуха 64%. Растения срезались под расплавленным парафином и взвешивались, потеря воды определялась последующим взвешиванием через определенные промежутки времени. Диплоидами испарялось за 1 час с 1 м<sup>2</sup> листовой поверхности 23,79 г воды, тетраплоидами 31,8 г,— т. е. транспирация тетраплоидов была интенсивнее в 1,3 раза.

Биохимический анализ (табл. 2) обнаружил повышенное содержание в листьях тетраплоидов крахмала, белка, аскорбиновой кислоты и хлорофилла. Кроме того, в листьях тетраплоидов установлено присутствие более

Таблица 2

Название растения	Число хромосом	Сухое вещество	Крахмал	Сумма сахаров	Сырой белок	Аскорбин. кисл., мг/100 г	Хлорофилл, мг/100 г
<i>S. verrucosum</i>	24	10,48	0,28	0,36	2,38	49,3	86,6
<i>S. verrucosum</i>	48	10,00	0,42	0,34	2,52	58,8	114,5

активной амилазы по сравнению с диплоидами. У диплоидных форм активность амилазы, выраженная в миллиграммах глюкозы на 1 г сухого вещества, составляет 181, а у тетраплоидных форм 207. Амилаза осуществляет гидролиз крахмала перед его переходом из листьев в клубни. Тетраплоиды *S. verrucosum*, содержащие в листьях больше крахмала, обладают вследствие большей активности амилазы лучшей способностью к его гидролизу.

Большая вегетативная мощность тетраплоидных растений, более интенсивная транспирация их в сочетании с более интенсивно идущими процессами фотосинтеза, о чем свидетельствует повышенное содержание в листьях хлорофилла, и наличие более активных ферментов обуславливают и большую продуктивность тетраплоидных растений по сравнению с диплоидными.

Всесоюзный институт растениеводства  
Ленинград

Поступило  
21 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Баранов, Бот. журн., № 2 (1954). <sup>2</sup> С. М. Букасов, Система видов картофеля, Проблемы ботаники, 2 (1955). <sup>3</sup> Г. Д. Карпеченко, Экспериментальная полиплоидия и гаплоидия, в кн. Теоретические основы селекции растений, 1, 1935. <sup>4</sup> Д. Костов, И. А. Аксамитная, ДАН, 2, № 3—4 (1935). <sup>5</sup> Д. Костов, Селекция и семеноводство, № 8 (1939). <sup>6</sup> Н. А. Лебедева, Бот. журн., № 4 (1955). <sup>7</sup> Н. А. Лебедева, Тез. докл. на Совещ. по отдаленной гибридизации растений и животных, в. 2, М., 1958. <sup>8</sup> Н. А. Лебедева, ДАН, 120, № 4 (1958). <sup>9</sup> В. А. Рыбин, ДАН, 27, № 2 (1940). <sup>10</sup> W. Black, M. E. Galleclly, Am. Potato J., 34, 10 (1957). <sup>11</sup> F. E. Johnstone, Am. Potato J., 16, 11 (1939). <sup>12</sup> K. Kawakami, M. Matsubayashi, Sci. Rep. Hyogo Univ. Agric. Japan, 1, 2 (1954). <sup>13</sup> R. Lamm, Hereditas, 29, 193 (1943). <sup>14</sup> R. Lamm, Hereditas, 39, 97 (1953). <sup>15</sup> Y. R. Livermore, F. E. Johnstone, Am. Potato J., 17, 7 (1940). <sup>16</sup> G. Stelzner, Der Züchter, 13, 6 (1941). <sup>17</sup> G. Stelzner, Der Züchter, 19, № 11/12 (1949). <sup>18</sup> F. Schwanitz, Der Züchter, 29, № 1/2 (1953). <sup>19</sup> M. S. Swaminathan, Am. Potato J., 28, 1 (1951).

В. Ф. ЛЮБИМОВА

## О ВОЗНИКНОВЕНИИ И НАСЛЕДОВАНИИ НЕКОТОРЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ У ПШЕНИЧНО-ПЫРЕЙНЫХ ГИБРИДОВ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 8 X 1958)

При отдаленной гибридизации наряду с гибридами, имеющими в том или ином сочетании признаки родительских форм, можно встретить растения с новообразованиями, не свойственными ни одному из родителей. Эти новообразования появляются как мутации и в дальнейшем передаются по наследству. Отдаленная гибридизация как бы стимулирует мутационный процесс. В настоящей статье будут изложены результаты исследований, проводившихся в Лаборатории отдаленной гибридизации, руководимой академиком Н. В. Цициным, по изучению возникновения и наследования многопестичных цветков пшенично-пырейных гибридов.

Как известно, все злаковые растения имеют цветки, состоящие из трех тычинок и одного пестика, из которых в дальнейшем развиваются зерновки. Такое же строение имеют и пшенично-пырейные гибриды. Но не-

которые, иногда даже константные формы в отдельных цветках вместо одного имеют несколько пестиков, и в дальнейшем из них развиваются двойные и тройные зерна, соединенные у основания.

О многоплодии зерновых в литературе имеются следующие данные. Юдина и Ускова<sup>(5)</sup> у озимого ячменя сорта Моздокский и Самурикум 329 обнаружили двойные зерна, одетые общими цветочными пленками. Ростовцева<sup>(2)</sup> отмечает возникновение многоплодия у ячменя под влиянием некоторых условий среды. Мо и Нилан<sup>(6)</sup> описывают случай нахождения множественных завязей и семян у ячменя, являющегося мутантом, возникшим в Бикини в 1946 г. в результате иррадиации атомной бомбы. Садыков<sup>(3)</sup> нашел двойные и тройные зерна у пшеницы в условиях Азербайджана.

Первые данные о многопестичных цветках у пшенично-пырейных гибридов нами были сообщены в 1951 г. В отношении образования многопестичных цветков интересна Многолетняя пшеница М2, созданная Н. В. Цициным путем гибридизации озимой пшеницы Саратовская 329 × *Agropyron glaucum* Desf. при повторном опылении первого поколения ржано-пшеничным гибридом 46/131. У этой многолетней пшеницы, довольно полно сочетающей признаки пшеницы и пырея и являющейся совершенно новыми, 56-хромосомными видами *Triticum agropyrotriticum* perepne (Cicin), нами было обнаружено несколько растений, у которых в отдельных цветках было по 2—3 и более пестиков при наличии 3 тычинок. В дальнейшем из таких цветков образуются двойные и тройные зерна (см. рис. 1).

Цитологический анализ растений, полученных из двойных или тройных семян, показал, что все они имеют полный диплоидный набор хромосом ( $2n = 56$ ). Почти одновременно с обнаружением многопестичных цветков



Рис. 1. Тройные и двойные зерна Многолетней пшеницы М2 в сравнении с обычным зерном этой пшеницы



были обнаружены гибриды с тератологическими изменениями иного характера. В цветках этих гибридов тычинки в той или иной степени превращены в пестики или тычинко-пестики, т. е. образования, сочетающие элементы гинецея и андроцея. На рис. 2 представлены генеративные части одного из таких цветков, у которого имеется основной пестик (а) и три тычинко-пестика, образовавшихся из тычинок. Степень изменения тычинок в пестики может быть очень различной — начиная от незначительных



Рис. 2. Генеративные части цветка терата  $F_1 M2 \times A. glaucum$ . а — основной пестик, б — тычинко-пестики, образовавшиеся из тычинок

изменений в виде волосков рыльца на вершине тычинки и кончая полным превращением тычинки в пестик.

Все растения с такими тератологическими изменениями являются гибридами  $F_1$ , полученными от скрещивания Многолетней пшеницы M2 с пыреем *A. glaucum* Desf. или *A. elongatum* (Host) P. B. или с гибридным пыреем (*A. glaucum*  $\times$  *A. elongatum*).

При дальнейших скрещиваниях многолетней пшеницы M2 с этими же видами пырея число гибридов с тератологическими изменениями составило 5,7%, а главная масса растений имела обычное строение цветков. При скрещивании многолетней пшеницы M2 с озимыми сортами пшеницы *Triticum vulgare* не было получено ни одного терата.

К настоящему времени нами исследовано более 50 растений, имеющих тератологические изменения подобного характера. Необходимо отметить, что у различных тератных растений, даже одного и того же происхождения, степень и характер изменений бывают различными. У одних растений все тычинки полностью превращены в пестики, у других — только в отдельных цветках изменены отдельные тычинки. У некоторых растений можно наблюдать образование трех тычинко-пестиков при наличии в этих же цветках трех тычинок обычного строения.

Все эти факты свидетельствуют о том, что у Многолетней пшеницы M2, константной по всем основным признакам, в отношении образования многопестичных цветков и передачи по наследству изменения тычинок в тычинко-пестики происходит расщепление. Степень и характер тератологических изменений сохраняются на протяжении всех лет жизни растений, сохраняются они и при клонировании растений, но наблюдается варьирование изменений в зависимости от условий выращивания растений.

Анатомическое строение тычинко-пестиков, образовавшихся из тычинок, различно в зависимости от степени изменения. У мало измененных тычинок только в верхней части имеются элементы рыльца, а в нижней — обычные пыльцевые гнезда.

У тычинок, в более сильной степени изменившихся в пестики, образуется даже завязь и семяпочки.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев из одной тычинки образуются два сросшихся пестика. Такие сросшиеся пестики имеют многолопастные рыльца, чаще неправильной формы (см. рис. 2). На поперечном срезе



акого двойного пестика, образовавшегося из одной тычинки, можно видеть две сросшихся завязи и две семяпочки. На рис. 3 представлены поперечный срез нормальной завязи основного пестика, имеющего одну семяпочку, и завязь двойных пестиков с двумя семяпочками.

Образование двух сросшихся пестиков и одной тычинки дает новый материал для суждения о происхождении пестиков и тычинок.

F<sub>1</sub> гибридов подобных скрещиваний стерильно, и пыльники их, как правило, не растрескиваются. F<sub>2</sub> может быть получено путем возвратных скрещиваний с пшеницей или с пшенично-пырейными гибридами старших поколений.

У гибридов, имеющих тератологические изменения, стерильность во много раз выше. Многочисленные опыления пестиков пылью пшеницы и фертильными пшенично-пырейными гибридами остаются обычно безрезультатными.

Однако нам все же удалось получить растения F<sub>2</sub>, имеющие тератологические изменения. В отличие от F<sub>1</sub>, степень изменения у F<sub>2</sub> была ниже, и пыльники

растрескивались. В этом отношении интересны пыльники, у которых в верхней части элементы пестика в виде рыльца, а в нижней части он растрескивается и имеет нормальную пыльцу.

Растения F<sub>2</sub> самофертильны, но в незначительной степени. Кроме того, семена, завязавшиеся от самоопыления при изоляции колосьев, оказались нежизнеспособными. Семена, полученные при свободном перекрестном опылении, дали хорошие растения F<sub>3</sub>.

Таблица 1

Степень изменения тычинок в пестики, и многопестичность

	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	F <sub>4</sub>
Степень изменения пыльников по 10-балльной шкале	10	7	4	1
Количество цветков с изменениями, %	100	93,0	73,5	18,7
Количество цветков, имеющих по 2—3 дополнительных пестика при наличии 3 тычинок, %	0,0	0,3	0,7	1,8

точно такие, какие встречаются у Многолетней пшеницы М2. Растения F<sub>3</sub> дали семена при самоопылении. И в этом отношении особенно интересно потомство одного из растений F<sub>3</sub>, имеющего наибольшее количество изменений цветков. Из 11 растений 8 имели вновь изменения, а 3 растения имели обычное строение генеративных органов. У растений F<sub>4</sub> степень превращения тычинок в пестики была еще меньшей, чем у F<sub>3</sub>, и проявилась она только в том, что на концах тычинок были волоски, сходные с элементами рыльца пестика. Однако число многопестичных цветков в F<sub>4</sub> значительно возросло, что видно из табл. 1. Таким образом, в каждой последующей генерации уменьшается степень двойственного строения тычинок, т. е. количество тычинко-пестиков, а увеличивается число многопестичных цветков. Это явление можно рассматривать как процесс некоторой нормализации в строениях генеративных органов цветка, усиливающийся с каж-

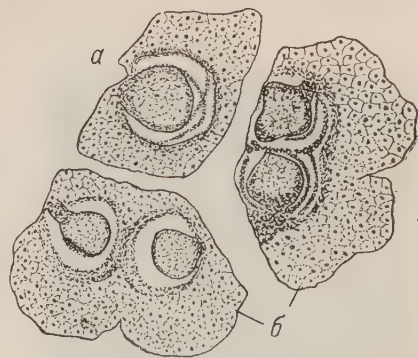


Рис. 3. Поперечный срез через завязь основного пестика, имеющего одну семяпочку (а), и двойных пестиков, образовавшихся из тычинок и имеющих по две сросшихся завязи с двумя семяпочками (б)

дой последующей генерацией. Пестики, образовавшиеся из тычинок, принимают полное строение и функции гинецея, а недостающие части цветка т. е. андроцей, как бы реставрируются из новых плодolistиков.

Образование из одной тычинки двух сросшихся пестиков у гибридов F<sub>2</sub> трансформируется в последующих поколениях главным образом в направлении

ни обособлений каждого пестика в самостоятельный, в результате чего происходят многопестичные цветки, но часто некая связь при основании пестиков все же сохраняется. Однако не все пестики развиваются полностью, некоторые из них остаются в зачаточном состоянии.

В некоторых же случаях пестики, образовавшиеся из одной тычинки, в последующих поколениях трансформируются в один пестик с общей завязью, но с двумя семязпочками. В дальнейшем некоторые из них дают близнецовые семена, т. е. семена, покрытые общей оболочкой. Из таких семян вырастают два ростка (рис. 4). Эти ростки сравнительно легко можно разъединить и получить два самостоятельных растения с полным диплоидным набором хромосом в каждом из них.

Интересно отметить корреляцию между многопестичностью цветков и общим строением и биологией Многолетней пшеницы M2. При расщеплении признаков в F<sub>3</sub> и F<sub>4</sub> выяснилось, что у растений, имеющих большое сходство с Многолетней пшеницей M2, больше также и многопестичных цветков; у тех же растений, которые больше отличались от Многолетней пшеницы M2, было, как правило, обычное строение цветков.



Рис. 4. Росток обычного семени (а) и два ростка близнецового семени (б)

Путем систематического отбора удалось получить семьи Многолетней пшеницы M2, у которых многопестичных цветков образуется значительно больше, чем у первоначально обнаруженных растений с этим признаком. Степень проявления многопестичности цветков у Многолетней пшеницы M2, так же как и превращение тычинок в пестики, у ее гибридов может изменяться в зависимости от условий среды. Наиболее полному проявлению этих свойств способствуют обилие питательных веществ в почве, высокая влажность, укороченный световой день и умеренная температура во время начального формирования и дифференциации колоса.

Изучение возникновения и наследования новообразований дает основания для более глубокого понимания вопроса филогении и видообразования а также возможность создания новых форм с полезными признаками.

Главный ботанический сад  
Академии наук СССР

Поступило  
28 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Любимова, Булл. Главн. бот. сада АН СССР, № 13 (1952). <sup>2</sup> З. Г. Ростовцева, Селекция и семеноводство, № 10 (1951). <sup>3</sup> А. М. Садыков, Бот. журн., 41, № 4 (1956). <sup>4</sup> Н. В. Ципин, Отдаленная гибридизация в семействе злаковых. Изд. АН СССР, 1958. <sup>5</sup> Юдина, Ускова, Яровизация, № 5—6, 26 (1939). <sup>6</sup> С. С. Moh, B. A. Nilan, J. Heredity, 44, № 5, 183 (1953).



А. В. МОНАКОВ и Ю. И. СОРОКИН

## ОПЫТЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИЩНОГО ПИТАНИЯ ЦИКЛОПОВ С ПОМОЩЬЮ ИЗОТОПНОЙ МЕТОДИКИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 15 XI 1958)

Хищный образ жизни циклопов известен давно<sup>(6)</sup>. О количественной стороне их питания первые сведения приводятся Дзюбаном<sup>(2)</sup> и позднее Богатовой<sup>(1)</sup> и Мешковой<sup>(3)</sup>. Названные работы дают конкретное представление о потенциальной способности циклопов потреблять различные виды водных беспозвоночных. Однако они не отвечают на вопрос — в какой степени усваивается тот или иной вид корма. Между тем, сведения об усвояемости различных кормов помогли бы правильно объяснить различия в величинах суточных рационов циклопов при питании их разными видами водных животных.

Для выяснения вопроса об усвояемости различных кормов двумя видами пресноводных циклопид — *Acanthocyclops viridis* Jur. и *Mesocyclops leuckarti* Claus мы разработали изотопную методику, позволяющую учесть с помощью изотопа углерода ( $C^{14}$ ) количество усвоенного ими живого корма в кратковременном опыте. Работа была выполнена летом 1958 г. в Черемшанском заливе Куйбышевского водохранилища.

Опыты ставились следующим образом. В кристаллизаторы объемом 150—200 см<sup>3</sup>, наполненные водой, взятой из водоема и предварительно профильтрованной через мембранный фильтр, вносились половозрелые особи циклопов в количестве от 10 до 25 экземпляров. В качестве корма использовались различные виды рачков-фильтраторов, меченных  $C^{14}$ , а именно: *Daphnia longispina* (2 размерные группы), *Diaptomus graciloides* и *D. gracilis*, *Diaphanosoma brachyurum* и *Ceriodaphnia quadrangula* (2 размерные группы). Вышеназванные рачки метились путем выращивания их в культуре меченных  $C^{14}$  протококковых водорослей<sup>(4)</sup>. Пометившиеся рачки одного вида и определенного размера отмывались от водорослей и переносились в неактивную среду (фильтрованную воду) для освобождения кишечника от остатков меченого корма. Затем небольшая часть рачков (15—20 штук) высушивалась на стекле, и на приготовленном таким способом препарате под торцовым счетчиком определялась их общая радиоактивность. После этого рассчитывалась радиоактивность одного рачка ( $r_1$ ) в импульсах в минуту. Другая часть меченых ракообразных того же размера предлагалась циклопам в качестве живого корма.

Через 1—2 суток производился подсчет убитых и частично съеденных особей; циклопы отлавливались, и после освобождения их кишечника в неактивной среде на высушенном препарате определялась величина радиоактивности их тела. Эта величина в расчете на одного циклопа соответствовала радиоактивности органического вещества жертвы, усвоенного циклопом за 1 сутки ( $r$ ). Для того чтобы выяснить количество органического вещества, усвоенное циклопами за счет питания мечеными рачками, мы определяли в последних весовое количество углерода, приходящееся на



1 импульс активности ( $C_r$ ). Величина  $C_r$  определялась как отношение среднего содержания углерода в теле одного рачка к его радиоактивности ( $r_1$ ). Так, например, если содержание углерода в теле одной цериодафнии равно 3,2 γ, а радиоактивность рачка составляет 64,1 имп/мин, то величина  $C_r$  будет соответственно равна  $\frac{3,2}{64,1} = 0,05$  γ С на импульс.

Содержание углерода в теле рачков устанавливалось методом мокрого сжигания<sup>(5)</sup>. Поскольку  $C^{14}$  переносится из тела жертвы в тело хищника в составе углеродных цепей, величина  $C_r$  в усвоенном хищником веществе остается неизменной. Отсюда количество усвоенного циклопами вещества жертвы ( $C_a$ ) можно рассчитать по формуле:  $C_a = C_r \cdot r$  мг С на экземпляр.

Об интенсивности питания лучше судить по величине процентного отношения количества усвоенного циклопом за сутки углерода органического вещества к общему содержанию С в его теле<sup>(4)</sup>. Эту величину мы обозначаем, как процент суточного возобновления тела,  $P$ .

Результаты опытов сведены в табл. 1, где приводится также величина среднесуточного рациона, полученная перемножением содержания углерода в 1 экземпляре кормового объекта на общее число съеденных за сутки особей и деленное на количество циклопов в опыте. Отношение усвоенного одним циклопом корма к среднесуточному рациону дает нам процент усвояемости.

Как видно из табл. 1, величины среднесуточных рационов (в γС) высоки и в отдельных случаях приближаются к величине содержания углерода в теле самих циклопов. Такая сравнительно высокая интенсивность питания рачков несомненно связана с тем, что они усваивают лишь небольшой процент от убитого ими корма (*M. leuckarti* 4,8—7,2%; *A. viridis* 9,4—27,7%). Очевидно, колебания в величине рационов при питании циклопов разными кормами имеют определенную связь со степенью их усвояемости.

В опытах с *M. leuckarti* величина суточного рациона при питании разными видами рачков колеблется от 0,7 до 2,3 γ при содержании углерода в теле самого циклопа 2,5 γ. Наиболее высоким оказался рацион в том случае, когда кормом были диафанозомы и дафнии; наиболее низким — при питании диаптомусами и цериодафниями (опыты №№ 3—6). Однако, обращаясь к проценту усвоенного корма, мы видим иную картину: наименьшему суточному рациону соответствует наибольший процент усвоения, и наоборот — наименьший процент усвоения наблюдается при максимальном рационе.

В опытах с *A. viridis* при скормливание циклопам дафний, диаптомусов и диафанозом (опыты №№ 3—5) суточные рационы довольно близки между собой. Однако процент усвоения при этом значительно колеблется.

Так, усвояемость диаптомусов в два с лишним раза превышает таковую дафний и выше усвояемости диафанозом. При питании цериодафниями и величина рациона, и процент усвояемости был наиболее высоким.

Процент суточного возобновления ( $P$ ) колеблется в опытах с *S. leuckarti* от 2 до 6,0% и у *A. viridis* от 5,1 до 25,7%. Сама величина  $P$ , являясь показателем интенсивности питания, зависит как от количества потребленного корма, так и от его усвояемости. В случае, если количество потребленного корма (величина рациона) не ограничивается фактором доступности (степень подвижности жертвы, размеры тела и т. д.), колебания  $P$  при разных кормах зависят от их усвояемости. Такое соотношение величины  $P$  и усвояемости мы наблюдаем в опытах с *A. viridis* — крупным сильным хищником, для которого фактор доступности в условиях нашего эксперимента решающего значения не имел. Наоборот, у *M. leuckarti*, характеризующегося небольшими размерами, фактор доступности существенно влияет на величину  $P$ , которая заметно снижается при питании крупными подвижными формами (диаптомус) и формами с прочной раковинкой (цериодафния).

Хищное питание Mesocyclops leuckarti и Acanthocyclops viridis (содержание углерода в 1 экземпляре M. leuckarti 2,5 γ; A. viridis 12,8 γ)

Вид циклопа	№ опыта	Т-ра воды в опыте, °C	Продолжительность опыта, суток	Вид корма	Радиоактивность 1 экз. (r <sub>1</sub> )	Содержание углерода в 1 экз., γ	$\frac{C}{r} = C_{r_1}$	Число заданных кормовых объектов	Число циклопов в опыте	Число убитых кормовых объектов	Радиоактивность 1 циклопа (r)	Усвоенное органич. вещество за сутки, γC/экз	Суточное возобновление (P), %	Среднесуточный рацион, γC/экз	Усвоенный корм, %
M. leuckarti	3	18	2	Daphnia longispina	25,6	3,3	0,13	70	21	28	2,39	0,15	6,0	2,2	6,8
	4	18	2	Diaptomus graciloides	98,7	6,8	0,069	50	24	5	1,6	0,05	2,0	0,7	7,2
	5	18	2	Diaphanosoma brachyurum	113,8	3,3	0,029	50	22	31	7,96	0,11	4,4	2,3	4,8
	6	18	2	Ceriodaphnia quadrangula	64,1	3,2	0,05	75	24	14	2,8	0,07	2,8	0,95	7,3
	16	10	3	Daphnia longispina	1005,1	6,0	0,006	50	25	28	16,4	0,03	1,2	2,2	1,3
A. viridis	3	18	2	Daphnia longispina	261,8	6,0	0,023	75	23	53	56,5	0,65	5,1	6,9	9,4
	4	18	2	Diaptomus gracilis	98,7	6,8	0,069	50	19	38	48,2	1,65	12,9	6,8	24,2
	5	18	2	Diaphanosoma brachyurum	113,8	3,3	0,029	50	10	39	96,5	1,40	10,9	6,4	21,8
	6	18	2	Ceriodaphnia quadrangula	95,3	6,8	0,072	50	8	28	91,5	3,3	27,5	11,9	27,7

С понижением температуры (опыты № 16 с *M. leuckarti*) величина среднего суточного рациона не изменялась, а усвояемость корма резко падала, что сразу сказалось на проценте суточного возобновления.

Институт биологии водохранилищ  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Б. Богатова, Тр. Саратов. отд. Каспийск. фил. ВНИРО, 1 (1951)  
<sup>2</sup> Н. А. Дзюбан, ДАН, 17, № 6 (1937). <sup>3</sup> Т. М. Мешкова, Тр. Севанской гидробиол. ст., 13 (1953). <sup>4</sup> Ю. И. Сорокин, А. Мешков, ДАН, 118, № 1 (1958)  
<sup>5</sup> Ю. И. Сорокин, Бюлл. Инст. биол. водохранилищ АН СССР, № 3, 66 (1958)  
<sup>6</sup> Е. Науманн, Lunds. Univ. Arsskr., Avd. II, 19, № 7 (1923).



МИКРОБИОЛОГИЯ

М. Н. МЕЙСЕЛЬ и Е. А. КАБАНОВА

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СЕРОЛОГИЧЕСКОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ КОЛОНИЙ  
БАКТЕРИЙ КИШЕЧНОЙ ГРУППЫ**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 3 XI 1958)

В настоящее время известны различные способы применения люминесцентной микроскопии для выделения и идентификации вирусов, растворимых антигенов, бактериальных клеток, микроскопических грибов и протистов (1-3).

Возможность прижизненного люминесцентного выявления совсем молодых, 5—6-часового возраста, колоний кишечной палочки была показана в работе Мейселя и Страховой (4). Яркое свечение таких колоний достигалось их обработкой флуоресцирующим красителем (флуорохромированием) акридиновым оранжевым непосредственно на мембранном фильтре. Краситель подводился под тыльную сторону мембранного фильтра.

При этом способе флуорохромирования бактерии в колониях остаются живыми; под наблюдением в люминесцентную лупу или микроскоп колонии могут быть сняты капиллярной пипеткой для пересева и подвергнуты дальнейшему исследованию с целью их идентификации.

Непосредственное флуорохромирование на мембранном фильтре позволило не только выявлять, но и в определенных условиях дифференцировать молодые колонии бактерий кишечной группы. Мейсель, Кабанова и Левина наблюдали различия в люминесценции 8—9-часовых колоний бактерий дизентерии и кишечной палочки, выращенных на питательной фуксина-сульфитной среде и обработанных акридиновым оранжевым. Однако эти различия не всегда можно считать вполне надежными.

Метод люминесцентно-микроскопического выявления молодых микробных колоний на мембранных фильтрах открыл возможность обнаружения ранних стадий фаголизиса этих колоний (3).

В люминесцентной микроскопии большой интерес представляет то направление, которое связано с использованием люминесцирующих сывороток. За последнее время опубликовано значительное количество работ, в которых с успехом применялись люминесцирующие сыворотки для выявления антигена или антител в микроскопических препаратах с целью изучения отдельных вопросов вирусологии, микробиологии, иммунологии и цитологии.

Люминесцирующие антитела в настоящее время преимущественно применяются для идентификации отдельных бактериальных клеток и вирусов в микроскопических препаратах, приготовленных из почвы, воды, из соскобов и отпечатков из органов.

В данной работе мы попытались использовать люминесцирующие сыворотки для серологической идентификации молодых бактериальных колоний.

В исследовании применялись глобулиновые фракции дизентерийной и коли ОВ сыворотки (последняя была получена иммунизацией кролика токсигенным штаммом кишечной палочки О<sub>111</sub> В<sub>4</sub>). Обе исходные сыворот-

ки обладали высокими преципитирующими и агглютинирующими свойствами.

Метка сыворотки изоцианатом флуоресцеина осуществлялась по методу Кунса и Каплана (<sup>5</sup>); освобождение получаемого комплекса от избытка изоцианата флуоресцеина по методу Моуди, Гольдмана и Томасона (<sup>6</sup>). Люминесцирующая коли  $O_{111} V_4$  сыворотка была приготовлена нами, а дизентерийная люминесцирующая сыворотка была получена и предоставлена нам для работы А. И. Глубокиной.

Для люминесцентно-микроскопического наблюдения возбуждение люминесценции вызывалось синими лучами от осветителя с ярким точечным источником света (низковольтная лампа К-30 или ртутно-кварцевая горелка СВДШ 250-3). Колонии исследовались в отраженном свете при увеличении в 40 раз при помощи обычного микроскопа МБИ-1, снабженного люминесцентным опак-иллюминатором ОИ-17 или при увеличении в 12,5—25 раз через лупу-микроскоп МБС-1.

Наши исследования были проведены на 4 штаммах бактерий дизентерии Флекснера и 6 штаммах кишечной палочки, два из которых были токсигенными ( $O_{55} V_5$  и  $O_{111} V_4$ ).

Первоначально была изучена возможность идентификации бактерий по отпечаткам на предметном стекле с колоний, выросших на мембранном фильтре. Такие отпечатки фиксировались и обрабатывались люминесцирующей сывороткой, как обычный мазок. При этом выяснилось, что в процессе обработки препарата происходило некоторое размывание отпечатавшихся колоний, что затрудняло сопоставление отпечатанных колоний на предметном стекле с их остатком на мембранном фильтре. Поэтому в дальнейшем мы стали выявлять молодые колонии непосредственно на мембранных фильтрах. Для этого бактерии из взвеси чистой культуры и искусственно приготовленной смеси осаждались на мембранном фильтре и подращивались 5—7 час. на высокопитательной среде, к которой были прибавлены либо фуксин, либо конго красный (для тушения собственной люминесценции мембранных фильтров).

Выращенные колонии обрабатывались в течение 15 мин. люминесцирующей сывороткой путем ее подведения под тыльную поверхность фильтра. Для освобождения от избытка несвязавшейся сыворотки фильтр с колониями повторно промывался физиологическим раствором поваренной соли следующим образом: фильтр снимался с капли флуоресцирующей сыворотки и переносился на фильтровальную бумагу на 30 сек. для некоторого подсушивания, после чего помещался тыльной стороной на 4—5 мин. на физиологический раствор; такое отмывание фильтра повторялось 5—6 раз.

Колонии дизентерии или бактерий токсигенной кишечной палочки, обработанные на фильтре соответствующими люминесцирующими сыворотками, светились ярко-зеленым и были отчетливо видны. Посторонние колонии едва выделялись по своему свечению на фоне мембранного фильтра. Светящиеся колонии могут быть сняты оттянутым капилляром пастеровской пипетки и подвергнуты дальнейшему исследованию.

В некоторых случаях для получения более быстрого роста колоний бактерий выращивались на питательной среде, не содержащей красителей для тушения. В этих случаях после промывания фильтра от несвязавшейся люминесцирующей сыворотки производилось тушение собственной люминесценции фильтра. Для этого под тыльную сторону подводилось несколько капель разведенного фуксина или же фильтр переносился на несколько минут на чашку с фуксиновой средой. При помощи люминесцирующих сывороток особенно хорошо выявляются и идентифицируются молодые колонии бактерий.

Описанный метод позволяет распознавать 6—7-часовые колонии бактерий дизентерии и, что особенно существенно, различать токсигенные и нетоксигенные штаммы кишечной палочки.

## Выводы

Прямое флуорохромирование молодых, 6—7-часового возраста, колоний бактерий на мембранных фильтрах, предложенное в свое время Мейселем и Страховой, позволяет быстро обнаруживать и количественно учитывать эти колонии; однако идентификация их методики флуорохромирования удается лишь в отдельных случаях и с трудом. Дальнейшим шагом в улучшении идентификации таких колоний является предлагаемый нами люминесцентно-серологический метод.

Существенной особенностью предлагаемого метода является то, что бактерии в обрабатываемых колониях остаются живыми и могут быть использованы для получения чистой культуры и других специальных исследований.

На примере бактерий дизентерии Флекснера и токсигенных штаммов кишечной палочки нами показана реальная возможность быстрого и надежного выявления и идентификации совсем молодых колоний этих бактерий. Вполне очевидна возможность более широкого использования этого принципа для идентификации и других микроорганизмов.

Институт эпидемиологии и микробиологии  
им. Н. Ф. Гамалея

Академии медицинских наук СССР и

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
28 X 1958.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Соонс, *Internat. Rev. Cytol.*, 5, I (1956). <sup>2</sup> М. Н. Мейсель, Е. А. Кабанова, Е. Н. Левина, М. М. Пищуркина. *Изв. АН СССР, сер. биол.*, № 6, 718 (1957). <sup>3</sup> М. Н. Мейсель, Е. А. Кабанова, Е. Н. Левина, В. А. Страхова, *Изв. АН СССР, сер. биол.*, № 5, 533 (1958). <sup>4</sup> М. Н. Мейсель, В. А. Страхова, *Ускоренный люминесцентный метод обнаружения бактерий*, Изд. АН СССР, 1955. <sup>5</sup> А. Н. Соонс, М. Н. Карлан, *J. Exp. Med.*, 91, 1 (1950). <sup>6</sup> М. D. Moodi, M. Goldman, B. M. Thomson, *J. Bacteriol.*, 72, 357 (1956).



Л. Г. ШАХИДЖАНЫ, Д. Г. ФЛЕЙШМАН, В. В. ГЛАЗУНОВ,  
В. Г. ЛЕОНТЬЕВ и В. П. НЕСТЕРОВ

## ИЗМЕРЕНИЕ ЕСТЕСТВЕННОЙ РАДИОАКТИВНОСТИ В ОРГАНАХ ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 4 VIII 1958)

В последние годы усилился интерес к изучению влияния малых доз ионизирующей радиации на живые организмы. Одним из постоянно действующих факторов в организме животных и человека является естественная радиоактивность ряда изотопов, входящих в состав всех органов и тканей человека ( $K^{40}$ ,  $C^{14}$ ,  $Ra^{226}$  и др.). В связи с испытанием ядерного оружия обща-

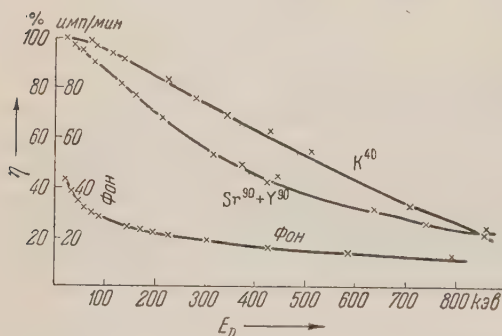


Рис. 1. Зависимость эффективности β-счета (η) и скорости счета фона от уровня дискриминации ( $E_D$ )

радиоактивность человека не несколько увеличилась за счет попадания в организм таких продуктов деления, как  $Sr^{90}$ ,  $Cs^{137}$ ,  $J^{131}$ , а также за счет  $C^{14}$ , образующегося при взрывах водородных бомб. Поэтому большое значение приобретает разработка чувствительных методов измерения малых количеств радиоактивных веществ, и в частности естественной радиоактивности, в различных органах человека и животных. В настоящей статье представлены некоторые данные о степени естественной радиоактивности органов

человека, полученные путем измерения радиоактивности золы.

Для измерения радиоактивности образцов был применен метод счета суспензий в сцинтиллирующем геле (<sup>1,2</sup>). Сцинтиллирующий гель был приготовлен из обычного жидкого сцинтиллятора (4 г/л *n*-терфенил + 0,1 г/л РОРОР в толуоле) путем добавления к нему 5—8% по весу плексигласа. При нагревании плексиглас в течение нескольких минут растворяется в толуоле, образуя сцинтиллирующий гель. Световой выход этого геля не отличается от светового выхода исходного жидкого сцинтиллятора, что выгодно отличает его от геля, приготовленного на основе стеарата алюминия (<sup>1</sup>), где световой выход уменьшается в 1,5 раза.

Исследуемая проба насыщается в стеклянную кювету, смачивается небольшим количеством жидкого сцинтиллятора, после чего в кювету добавляется сцинтиллирующий гель. При энергичном встряхивании в течение 2—3 минут образуется равномерно распределенная взвесь образца в геле.

Регистрирующая схема состоит из фотоумножителя ФЭУ-С, линейного усилителя, амплитудного анализатора импульсов и пересчетного прибора. Интегральный фон установки в свинцовой защите толщиной 5 см и при уровне дискриминации 70 кэВ составляет 29 имп/мин\*.

Введение образца внутрь сцинтиллирующего геля обеспечивает 4π-геометрию, а выбранный уровень дискриминации — 100% эффективность

\* Для снижения фона измерения проводились в кюветах из стекла, не содержащего К<sub>2</sub>О. Объем кюветы 20 мл.

регистрации  $\beta$ -частиц с энергиями, превышающими данный уровень. В частности, как видно из рис. 1, при уровне дискриминации 70 кэв для  $K^{40}$  достигается эффективность регистрации  $\beta$ -частиц  $\sim 98\%$ , а для  $Sr^{90} + Y^{90}$  соответственно  $\sim 91\%$ . Из рис. 2 видно, что в кювету объемом 20 мл можно ввести несколько граммов неокрашенного вещества без заметного снижения эффективности счета.

При счетном времени 60 мин. для образца и для фона установка позволяет регистрировать активности  $\sim 10^{-11}$  кюри. Вероятная ошибка при этом не превышает 4%.

В табл. 1 мы приводим небольшую часть из имеющихся у нас данных об естественной радиоактивности органов и тканей человека (в норме), полученных предлагаемым методом. Одновременно в таблице приведены данные о  $\beta$ -излучении за счет  $K^{40}$ . Эти данные получены определением общего содержания калия в указанных органах химическим методом и методом пламенной фотометрии с последующим расчетом активности  $K^{40}$ , исходя из природного содержания  $K^{40}$  в изотопической смеси.

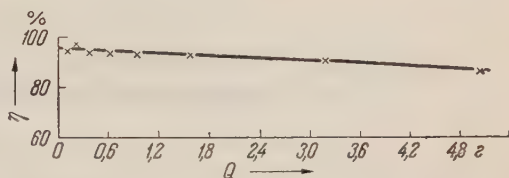


Рис. 2. Зависимость эффективности  $\beta$ -счета  $K^{40}$  от количества введенного в гель образца. Объем кюветы 20 мл,  $E_D = 70$  кэв

Таблица 1  
Естественная активность органов человека (по  $\beta$ -излучению)

№ анализов	Дата поступления материала	Возраст, лет	Органы	Активность по $\beta$ -излучению на 100 г ткани, имп/мин		№ анализов	Дата поступления материала	Возраст, лет	Органы	Активность по $\beta$ -излучению на 100 г ткани, имп/мин	
				общая	$K^{40}$					общая	$K^{40}$
22	27 VI 1958	76	Сердце	295	256	68	23 VIII 1958	29	Мозг	297	298
			Печень	296	243				Сердце	305	250
			Селезенка	267	237				Легкие	485	270
			Почки	286	238				Печень	378	340
24	14 VII 1958	48	Мозг	343	342				Почки	309	260
			Сердце	301	228				Надпочечники	238	194
			Легкие	241	165	75	7 X 1958	50	Мозг	384	326
			Печень	299	270				Щитовидн. железа	564	331
44	28 VII 1958	40	Мозг	297	297				Печень	433	323
			Сердце	278	245				Селезенка	546	438
			Печень	350	271				Почки	292	264
			Яички	231	134						

Как видно из табл. 1, общая  $\beta$ -активность в среднем на 20—30% превышает  $\beta$ -активность, обусловленную  $K^{40}$ ; в отдельных случаях это превышение достигает 70—80%. Измерения  $\gamma$ -активности ряда органов на скintillationном  $\gamma$ -спектрометре показали, что добавочная радиоактивность обусловлена в основном  $Cs^{137}$ , образующимся в результате испытательных взрывов ядерного оружия и попадающим в организм человека по известной биологической цепи: почва—растения—животные—человек.

Из полученных данных вытекает, что сложившаяся к настоящему времени активность загрязнения проникает во все органы и ткани человека.

Институт эволюционной физиологии  
им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
4 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> B. L. Funt, Nucleonics, 14, № 8, 83 (1956). <sup>2</sup> C. G. White, S. Helf, Nucleonics, 14, № 10, 46 (1956).

В. Л. КРЕТОВИЧ и В. И. ЯКОВЛЕВА

## БИОСИНТЕЗ ГЛЮТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛЮТАМИНА В СОЗРЕВАЮЩЕМ КОЛОСЕ ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 18 XI 1958)

Нами было показано <sup>(1)</sup>, что превращения глютаминовой кислоты и глютамина в живых тканях проростков существенным образом отличаются от превращений этих метаболитов в гомогенатах. Учитывая важность изучения биосинтеза глютаминовой кислоты и глютамина в различных растениях, мы провели опыты с созревающими колосьями пшеницы, представляющими собою объект с ярко выраженной направленностью обмена веществ в сторону синтеза.

Опыты проводили с созревающими колосьями пшеницы сорта «Озимая 2453», находившимися в фазе молочной спелости. Вместе с транспирационным током в колосья пшеницы засасывали 0,05 М раствором аммонийной или калиевой солей  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты. Контролем служила проба, в которую засасывалась вода. Для проведения опытов мы использовали в основном методику, уже описанную ранее Кретовичем и Яковлевой <sup>(2)</sup>, а также Кретовичем и Успенской <sup>(3)</sup>, но с некоторыми изменениями.

После окончания опыта 20 колосьев из каждого варианта опыта быстро расчленили на отдельные колоски, тщательно перемешивали, брали среднюю пробу в количестве 20 г и одновременно все пробы погружали в сосуд Дьюара с сухим льдом. Затем пробы колосьев растирали определенное время в ступке, охлаждаемой смесью этанола с сухим льдом, переносили без оттаивания в колбы Эрленмейера с притертыми пробками и заливали 5-кратным количеством перегнанного 96% спирта. После настаивания в течение 1,5—2,5 суток спирт отфильтровывали, экстракцию повторяли второй раз 4-кратным количеством 80% этанола. Кроме того, осадок после второй экстракции промывали 5—6 раз небольшими порциями 80% этанола. Фильтраты собирали в мерной колбе на 200 мл.

Определение аминокислот и амидов производили в спиртовом экстракте при помощи количественной хроматографии на забуференной бумаге по Кретовичу и Успенской <sup>(4)</sup>. Растворителями служили фенол, забуференный при pH 12, и *o*-крезол, забуференный при pH 6,2. Данные, полученные этим методом для аланина, могут включать не только аланин, но, возможно, некоторое количество гомосерина.

Результаты определений аминокислот и амидов в подопытных колосьях представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что несмотря на некоторые различия, которые могут быть обусловлены различной спелостью колосьев и разной погодой при проведении опытов, получены совершенно однозначные результаты. При введении в колосья солей  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты происходит интенсивный синтез глютаминовой кислоты. Особенно отчетливо это заметно в 3-часовых пробах при введении аммонийной соли  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты, когда происходит не только процесс переаминирования, но и процесс восстановления аминирования  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты аммонием. В 10-часовых пробах это накопление может быть заметно, как, например, в опыте № 2,



Таблица 1

Содержание аминокислот и амидов в созревающих колосьях пшеницы при засасывании аммонийной ( $\alpha$ -КГ- $\text{NH}_4$ ) и калиевой ( $\alpha$ -КГ-К) солей  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты (в  $\gamma$  на 1 г сухого веса)

	Аминокислоты и амиды	Экспозиция 3 часа					Экспозиция 10 час.				
		$\alpha$ -КГ- $\text{NH}_4$	$\alpha$ -КГ-К	$\text{H}_2\text{O}$	разница по отношению к контролю с водой, %		$\alpha$ -КГ- $\text{NH}_4$	$\alpha$ -КГ-К	$\text{H}_2\text{O}$	разница по отношению к контролю с водой, %	
					$\alpha$ -КГ- $\text{NH}_4$	$\alpha$ -КГ-К				$\alpha$ -КГ- $\text{NH}_4$	$\alpha$ -КГ-К
Опыт № 1 — 15 VII 1958 г.	Глютаминовая кислота	657	457	391	+65	+42	230	227	184	+25	+23
	Глютамин	613	147	172	+257	-14	1793	98	198	+805	-50
	Аспарагиновая кислота	84	84	89	-5	-5	270	270	257	+5	+5
	Серин	307	251	307	0	-18	92	110	159	-72	-30
	„Аланин“	663	515	543	+22	-4	393	417	442	-11	-5
	$\gamma$ -аминомасля- ная кислота	147	196	147	0	+33	221	270	196	+12	+36
Опыт № 2 — 18 VII 1958 г.	Глютаминовая кислота	614	451	384	+59	+17	567	287	177	+225	+56
	Глютамин	614	235	354	+73	-30	969	330	212	+357	+55
	Аспарагиновая кислота	91	73	79	+15	-7	313	260	266	+17	-2
	Серин	295	322	289	+2	+14	130	177	124	+4	+42
	„Аланин“	1418	1560	1442	-1	+7	1087	1087	827	+29	+29
	$\gamma$ -аминомасля- ная кислота	235	377	235	0	+60	330	425	330	0	+28

ли уже сглаживаться, как в опыте № 1. Из наших данных очевидно, что при введении  $\alpha$ -кетоглутарата калия образуется значительно меньше глютаминовой кислоты, чем при введении  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты в виде аммонийной соли.

При введении в колосья калиевой соли  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты в большинстве случаев мы наблюдали трату глютамина на переаминирование  $\alpha$ -кетоглутаратом, и только в одном варианте опыта при введении  $\alpha$ -кетоглутарата калия глютамина было больше, чем в контроле с водой, что мы объясняем некоторой неоднородностью материала. Однако при 10 час. экспозиции введение  $\alpha$ -кетоглутарата аммония вызывает чрезвычайно интенсивное накопление глютамина и, соответственно, уменьшение содержания глютаминовой кислоты, что особенно отчетливо видно в опыте № 1.

При введении в колосья пшеницы эквимольных количеств ионов аммония в виде фосфата также наблюдается некоторый синтез глютаминовой кислоты и интенсивный синтез глютамина, являющегося и в данном случае соединением, в виде которого обезвреживаются поступающие в колос ионы аммония. Однако вследствие недостатка углеродных скелетов накопление глютамина при введении фосфата аммония намного меньше, чем при введении  $\alpha$ -кетоглутарата аммония.

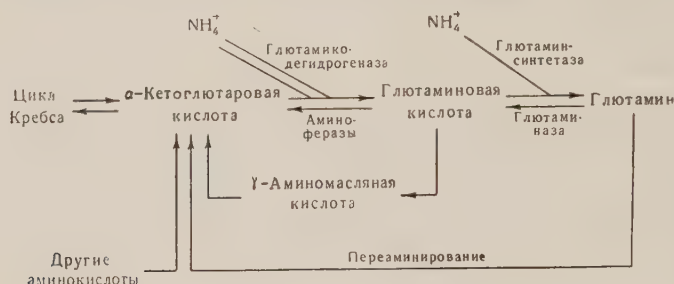
Обращает на себя внимание накопление  $\gamma$ -аминомасляной кислоты в робках с  $\alpha$ -кетоглутаратом калия, особенно при экспозиции 10 час. Ее накопление является, по-видимому, результатом действия глютаминкодекарбоксилазы<sup>(5)</sup>, которая «уводит» глютаминую кислоту, образовавшуюся путем переаминирования введенного  $\alpha$ -кетоглутарата со свободными аминокислотами.

Необходимо отметить, что к 10 час., как правило, уменьшается содержание глютаминовой кислоты, серина и аланина, которые, по-видимому, тратятся

на синтез белка. Содержание же аспарагиновой кислоты, наоборот, увеличивается к 10 час. в несколько раз, что может свидетельствовать о более медленном использовании в обмене веществ созревающего колоса аспарагиновой кислоты по сравнению с вышеперечисленными аминокислотами.

Полученные нами данные ясно указывают на то, что в созревающих колосьях характер переаминирования отличается от переаминирования в гомогенатах, где в пробах с  $\alpha$ -кетоглутаратом аспарагиновая кислота тратится нацело и наблюдается значительное расходование серина и аланина.

В наших опытах еще раз проявилась особая роль глутамина, отмеченная Креговичем <sup>(6)</sup> и Креговичем, Евстигнеевой и Плышевской <sup>(7)</sup>, как чрезвычайно лабильного соединения, которое, наряду с глутаминовой кислотой играет первостепенную роль в связывании поступающего в растение аммиака и в передаче аминных групп кетокислотам в процессе переаминирования. Вместе с тем полученные нами данные ясно указывают на то, что в созревающих колосьях, так же как и в проростках гороха и пшеницы <sup>(1)</sup>, существует теснейшая взаимосвязь между обменом глутаминовой кислоты, глутамин и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты. На основании наших опытов и литературных данных эту взаимосвязь можно выразить следующей схемой:



Необходимо отметить, что наши экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами работы Шампиньи <sup>(8)</sup>, изучавшей в листьях и корнях *Vryorhyllum* обмен глутаминовой кислоты, меченной  $C^{14}$  в разных положениях.

Таким образом, в созревающем колосе пшеницы, так же как и в других растениях, взаимопревращения глутаминовой кислоты, глутамин и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты играют первостепенную роль в процессе ассимиляции аммония и в синтезе разнообразных аминокислот и других органически азотистых соединений.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
16 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Крето́вич, В. И. Яковлева, Физиол. раст. (в печати).
- <sup>2</sup> В. Л. Крето́вич, В. И. Яковлева, ДАН, **116**, 445 (1957). <sup>3</sup> W. L. Kretovich, J. V. Uspenskaya, Biosynthesis of Phenylalanine in plants, Rep. IV Inter. Congr. Biochem., Vienna, September 1—6, 1958. <sup>4</sup> В. Л. Крето́вич, Ж. В. Успенская, Биохимия, **23**, 248 (1958). <sup>5</sup> H. Veevers, Biochem. J. **48**, 132 (1951). <sup>6</sup> В. Л. Крето́вич, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 129 (1958). <sup>7</sup> W. L. Kretovich, Adv. Enzymol. and Rel. Subj. Biochem., **20**, 319 (1958). <sup>8</sup> В. Л. Крето́вич, З. Г. Евстигнеева, Е. Г. Плышевская, ДАН, **101**, 1001 (1956). <sup>8</sup> M. L. Champigny, C. R., **246**, 626 (1958).

Б. А. РУБИН и Т. М. ИВАНОВА

# О СИСТЕМЕ ПОЛИФЕНОЛЫ — ПОЛИФЕНОЛОКСИДАЗА В КАПУСТЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 XI 1958)

Согласно Сент-Дьёрди (1), растения по типу их окислительных систем могут быть разделены на полифенолоксидазные и пероксидазные. Для первой группы растений (картсфель, хлопчатник, яблоня) характерна высокоактивная полифенолоксидаза, для второй группы — пероксидаза. У растений пероксидазной группы (капуста, лук и др.) роль завершающей оксидазы выполняет аскорбиноксидаза, функционально связанная с пероксидазой.

Изучая природу иммунитета капусты к микроорганизмам, мы обратили внимание на то, что при заражении *Botrytis cinerea* ткани капусты приобретают темную окраску. Поскольку такое потемнение зараженных тканей обычно зависит от накопления продуктов окисления полифенолов, которые, как известно, играют важную роль в сопротивляемости растений (2), было решено подвергнуть фенольные соединения капусты более детальному изучению.

Работа проводилась на белокачанной капусте Амагер и № Первый. Поскольку для своих сортов получены аналогичные данные, в статье в основном приводятся результаты опытов по капусте Амагер. Количественное содержание фенольных соединений и флороглюцина определялось методами Курсанова (3, 4).

Результаты определений (табл. 1) показали, что ткани капусты содержат значительные количества дубильных соединений, превышающие, например, содержание таковых и клубнях картофеля, который по классификации Сент-Дьёрди должен рассматриваться как растение полифенолоксидазной группы. Так, по данным Пашкаря (5), ткани клубня картофеля содержат лишь водорастворимую фракцию дубильных веществ (8—30 мг-% на сырой вес ткани). Как видно из табл. 1, содержание фенольных соединений в капусте в 4 раза превышает максимальное количество этих соединений в клубнях картофеля.

Следует отметить также, что дубильный комплекс капусты более разнообразен по своему составу, чем дубильные соединения клубней картофеля. Помимо водорастворимых фенольных соединений, в тканях капусты содержатся щелочнорастворимые дубильные вещества. Кроме того, в обеих фракциях фенольных соединений у капусты обнаружены свободные полифенолы, растворимые в эфире. Данные табл. 1 показывают, что половина фенольных соединений капусты состоит из веществ, растворимых в воде. 15—20%

Таблица 1  
Содержание фенольных соединений и флороглюцина в капусте (мг-% на сырое вещество)

Фракции фенольных соединений		Фенольные соединения	Флороглюцин в них	
			мг-%	%
Едорастворимые	Полифенолы	8,6	2,0	24
	Таннины	54,9	9,4	17
	Сумма	63,9	11,4	18
Щелочно-растворимые	Полифенолы	12,2	5,6	46
	Таннины	53,7	10,1	19
	Сумма	65,9	15,7	24



водорастворимой фракции представляют собой свободные полифенолы, остальные приходится на долю легкоподвижных, несложных соединений.

Согласно Курсанову, эти вещества являются депсидами — простейшими производными в группе конденсированных танидов <sup>(3)</sup>. Другая половина дубильных соединений капусты состоит из более сложных высокомолекулярных соединений, которые не растворяются в воде и расщепляются только 1% щелочью <sup>(6)</sup>. Ни одна из фракций дубильных веществ капусты не давала характерной реакции с хлорным железом, а также с железотартратным реактивом, что указывает на отсутствие пирокатехиновых и пирогалло-вых группировок в этих соединениях. Лишь методом бумажной хромато-

Таблица 2

Окисление различных субстратов суспензией капусты. Концентрация субстратов 0,01 м (разница между опытом и контролем в  $\mu$ л поглощенного  $O_2$  на 1 г за 1 час)

Субстрат	Амагер	№ Первый
Пирокатехин	—39	—54
Пирогаллол	+15	+27
Хлорогеновая кислота	0	—25
Гидрохинон	—21	—65
Резорцин	—16	—24
Орцин	—16	—42
Флороглюцин	+866	+2824
	+1659	—

графии нам удалось показать, что ткани капусты содержат небольшие количества (0,3—0,5 мг-%) кофейной и хлорогеновой кислот, которые, как известно, являются производными пирокатехина. Хлорогеновую и кофейную кислоты в тканях капусты обнаружил также Германн <sup>(7)</sup>.

Из табл. 1 также видно, что все фракции дубильных веществ капусты содержат флороглюцин — полифенол, у которого гидроксилы находятся в мета-положении, причем содержание этого полифенола в водо- и щелочнорастворимой фракции достигает 18 и 24%, соответственно. В ткани капусты содержится и свободный флороглюцин, что вполне согласуется с взглядом Курсанова, который рассматривал флороглюцин как основное вещество для построения конденсированных дубиль-

ных веществ — танидов и многочисленных природных антоцианов <sup>(4)</sup>.

В связи с обнаружением в тканях капусты фенольных соединений возникает вопрос о роли, которая принадлежит этим соединениям, в частности об их участии в окислительных процессах.

Были поставлены опыты по изучению способности тканей капусты окислять различные полифенолы (табл. 2). Определения проводились в аппарате Варбурга при 30° и при pH 6,24. Выяснилось, что из испытанных субстратов активно окислялся тканями капусты только флороглюцин.

Показано также, что окисление флороглюцина суспензией и срезами капусты подавляется специфическими ингибиторами медь-содержащих ферментов (табл. 3).

Можно было предположить, что полифенолы в тканях капусты окисляются при участии системы аскорбиновая кислота — аскорбиноксидаза

Таблица 3

Действие ингибиторов на окисление \* флороглюцина суспензией и срезами капусты

Ингибитор	Концентрация, ингибитора, М	Суспензия		Срезы	
		погл. $O_2$	% подавл.	погл. $O_2$	% подавл.
Без ингибитора	—	3063	—	474	—
Диэтилдитиокарбат	—	—	—	—	—
Na	0,005	—	—	119	75
NaN <sub>3</sub>	0,005	1147	63	56	88
NaN <sub>3</sub>	0,0025	1691	45	103	78
NaN <sub>3</sub>	0,00125	2187	29	—	—

\* В табл. 3—5 окисление в  $\mu$ л поглощенного  $O_2$  на 1 г за 1 час.

Для выяснения правильности этого предположения испытывалось окисление полифенолов совместно с аскорбиновой кислотой.

Из табл. 4 видно, что прибавление аскорбиновой кислоты несколько усиливало поглощение кислорода только в том случае, когда в сосуды Варбурга вносился флороглюцин.

Дальнейшие опыты (табл. 5) показали, что флороглюцин очень активно окисляется как суспензией, так и срезами капусты, причем окисление одного флороглюцина происходит вдвое интенсивнее, чем окисление одной аскорбиновой кислоты. При совместном присутствии обоих названных субстратов окисление шло гораздо менее интенсивно, чем суммированное раздельное окисление каждого из них.

Вопрос о специфичности окисления флороглюцина, и в частности о том, осуществляется ли оно полифенолоксидазой или аскорбиноксидазой, требует специального изучения, которое в настоящее время осуществляется. Однако, независимо от этого, полученные нами данные показывают, что полифенолы с мета-положением гидроксильных групп, к которым относится флороглюцин, могут в ряде случаев служить активными участниками окислительно-восстановительных процессов в тканях растений.

Таблица 4

Окисление различных полифенолов суспензией капусты в присутствии аскорбиновой кислоты. Концентрация субстратов 0,01 М

№ опыта	Субстраты	Поглощ. O <sub>2</sub>	
		мл	%
I	Аскорбиновая кислота	727	100
	Аскорбиновая кислота + + хлорогеновая кислота	736	101
	Аскорбиновая кислота + + резорцин	746	103
II	Аскорбиновая кислота	821	100
	Аскорбиновая кислота + + пирогаллол	759	93
III	Аскорбиновая кислота + + флороглюцин	932	111
	Аскорбиновая кислота	1143	100
	Аскорбиновая кислота + + тирозин	1190	105
	Аскорбиновая кислота + + пирокатехин	1173	103

Таблица 5

Окисление различных субстратов суспензией и срезами капусты Амагер. Концентрация субстратов 0,01 М

Субстрат	Суспензия		Срезы	
	поглощ. O <sub>2</sub>	разница между опытом и контр.	поглощ. O <sub>2</sub>	разница между опытом и контр.
Без субстрата	35	—	562	—
Аскорбиновая кислота	821	+ 746	845	+283
Флороглюцин	1510	+1475	1223	+661
Аскорбиновая кислота + флороглюцин	932	+ 897	766	+204

Эти данные показывают, вместе с тем, что предположенное Сент-Дьёрдьи деление растений на полифенолоксидазные и пероксидазные не имеет, по-видимому, абсолютного значения.

Поступило  
3 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Сент-Дьёрдьи, Биохимия, 2, в. 2 (1937). <sup>2</sup> Б. А. Рубин, Е. В. Арциовская, Биохимическая характеристика устойчивости растений к микроорганизмам. М.—Л., 1948, стр. 16. <sup>3</sup> А. Л. Курсанов, Биохимия, 6, в. 3 (1941). <sup>4</sup> А. Л. Курсанов, Биохимия, 6, в. 2 (1941). <sup>5</sup> С. И. Пашкарь, ДАН, 111, № 6 (1956). <sup>6</sup> М. А. Бокучава, В. Р. Попов, Биохимия чайного производства, М., 5 (1941). <sup>7</sup> К. Неггманн, Naturwiss., 43, № 5 (1956).

С. М. СТРЕПКОВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛЮКОФРУКТОЗАНОВ СТЕБЛЕЙ HELIANTHUS TUBEROSUS L.

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 XI 1958)

Присутствие глюкозы в инулине первоначально было обнаружено Танрэ (1) при кислотном гидролизе инулина, затем Прингсхейм и Ольмеер (2) подтвердили наличие глюкозы и в ферментативном гидролизате инулина. Содержание глюкозы в инулиновой молекуле было установлено исследованиями Аспинала (3), Шлюбаха (4), Мишеля и др. Исследования Пальмера (6) показывают, что инулины различных растений (девяссила, георгин и одуванчика) содержат соответственно 1,9, 2,2 и 2,6% глюкозы. Бельваль (7), Сринивасан (8) и Шлюбах (9, 10) показали, что глюкоза входит в состав фруктозанов многих однодольных растений. К глюкофруктозанам относятся «лёваны», представляющие собой высокомолекулярные соединения злаковых растений. Лёваны райграса содержат от 2,7 до 5,2% глюкозы. Низкомолекулярные глюкофруктозаны, содержащие один остаток глюкозы на два и три фруктозных остатка, открыты Конти (11) в клубнях топинамбура методом хроматографии на бумаге. Из этих же частей растения Дедондэ (12) выделил три глюкофруктозана: В — с удельным вращением +23,0° и содержанием глюкозы 33,1%; С — имеющий показатели соответственно +11,6° и 23%; D — 0,0° и 21,25%. Шлюбах и Мюллер (13)

Таблица 1

	Число остатков гексоз в глюкофруктозане			
	4	6	8	12
Глюкофруктозаны				
Удельное вращ. при 20° (в воде)	+45,6°	-5,3°	-12,0°	-20,4°
Гидролизуемость 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при 20°, мин.	181	204	218	252
Ацетат				
Мол. вес. криоскопически в бензоле	1278	1858	2435	3602
Содержание CH <sub>3</sub> CO-групп, %	48,6	46,9	46,6	46,2
Число CH <sub>3</sub> CO-групп	14	20	26	38
Метиловый эфир				
Удельное вращение в хлороформе	-35,4	-37,0	-38,4	-40,8
Мол. вес криоскопически в бензоле	856	1260	1690	2510
Содержание OCH <sub>3</sub> -групп, %	50,26	48,50	48,30	47,02
Число OCH <sub>3</sub> -групп	14	20	26	38

выделили из отпрессованного сока клубней топинамбура глюкофруктозан с удельным вращением -25° и содержащий 6,8% глюкозы. Дедондэ (14) при помощи хроматографии на бумаге показал, что стебли топинамбура содержат около десяти фруктозанов, среди которых, возможно, находятся и глюкофруктозаны.

Применив метод дробной экстракции спиртом различной концентрации мы выделили из осенних стеблей топинамбура четыре глюкофруктозана.

Выделение глюкофруктозанов производилось из нижних частей дресвины и сердцевины стеблей топинамбура спиртом различной концентрации при нагревании на водяной бане в присутствии карбоната бария. Очистка выделенных веществ производилась многократным переосаждением спиртом из сиропообразного водного раствора. Чистота препарата контролировалась при помощи хроматографии на бумаге.



Получение ацетатов, метиловых эфиров, глюкофруктозанов, а также гидролиз и разделение продуктов гидролиза последних производилось по способам, описанным ранее <sup>(16)</sup>.

Основные свойства глюкофруктозанов и их ацетатов представлены в табл. 1. Метиловые эфиры глюкофруктозанов, полученные метилированием ацетатов соответствующих глюкофруктозанов, обладают свойствами, приведенными также в табл. 1.

Состав и свойства продуктов гидролиза метиловых эфиров глюкофруктозанов, разделенных при помощи хроматографической колонки силикагеля, представлены в табл. 2.

Таблица 2

	Число остатков гексоз в глюкофруктозане			
	4	6	8	12
I фракция (тетраметилгексозы)				
Содержание, %	50,3	33,5	24,8	16,9
$n_D^{20}$	1,4760	1,4753	1,4747	1,4730
$[\alpha]_D^{20}$ (в воде)	+56,3	+56,9	+56,7	+55,8
Содержание ОСН <sub>3</sub> -групп, %	52,38	52,68	52,40	52,60
II фракция (3,4,6-триметилфруктоза)				
Содержание, %	49,7	66,5	75,2	83,1
$n_D^{20}$	1,4620	1,4626	1,4645	1,4630
$[\alpha]_D^{20}$ (в воде)	+37,8	+37,9	+37,8	+38,5
Содержание ОСН <sub>3</sub> -групп, %	42,08	41,74	41,96	42,30

Результаты исследования фракций показывают, что первая фракция содержит тетраметилгексозы с 52,6% ОСН<sub>3</sub>, но повышенное удельное вращение от +55,8 до +56,7° указывает на присутствие тетраметилглюкозы, имеющей удельное вращение +83,3° (в воде).

Таблица 3

	Число остатков гексоз в глюкофруктозане			
	4	6	8	12
Содержание тетраметилглюкозы поляриметрически, %	49,1	50,2	50,0	48,1
Содержание тетраметилглюкозы йодометрически				
Тетраметилгексоза, мг	68,2	71,2	70,6	59,1
0,02 N I <sub>2</sub> , мл	14,4	15,04	14,82	12,66
Тетраметилглюкоза, мг	34,0	35,5	35,0	29,9
Содержание тетраметилглюкозы во фракции, %	49,84	49,88	49,60	50,10
Содержание тетраметилглюкозы в метилглюкофруктозане, %	25,07	16,70	12,30	8,47

Количественное определение тетраметилглюкозы в первых фракциях производилось поляриметрически по формуле:

$$x(83,3 - 30,3) = 100(\alpha - 30,3),$$

где 83,3 — удельное вращение тетраметилглюкозы; 30,3 — удельное вращение 1,3,4,6-тетраметилфруктозы;  $\alpha$  — удельное вращение фракции, откуда  $x = 100(\alpha - 30,3) : 53$ .

Кроме того, количество метилглюкозы определялось йодометрически по методу Хирста <sup>(15)</sup>.

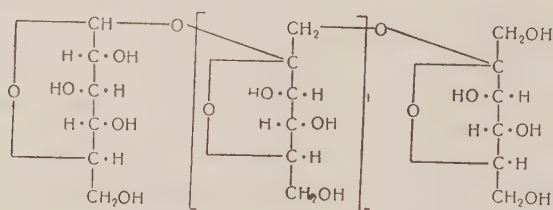
Результаты вычисления содержания тетраметилглюкозы представлены в табл. 3.

Соотношение продуктов гидролиза метиловых эфиров глюкофруктозана: 2,3,4,6-тетраметилглюкозы, 3,4,6-триметилфруктозы и 1,3,4,6-тетраметилфруктозы — приведено в табл. 4.

Таблица 4

	Число остатков гексоз в глюкофруктозане, %			
	4	6	8	12
2,3,4,6-тетраметилглюкоза, %	25,07	16,70	12,30	8,47
3,4,6-триметилфруктоза, %	49,70	66,52	75,20	83,10
1,3,4,6-тетраметилфруктоза, %	25,23	16,78	12,50	8,43
Соотношение	1:2:1	1:4:1	1:6:1	1:10:1

Таким образом, выделенные глюкофруктозаны построены по одному типу:



где  $n$  равно 2, 4, 6 и 10.

Состав и строение глюкофруктозанов, выделенных из стеблей топи-намбура, показывают, что они образуют полимерно-гомологический ряд, каждый представитель которого содержит один остаток глюкозы на несколько остатков фруктозы, т. е. чем выше молекулярный вес глюкофруктозана, тем меньше содержится глюкозы. В этом отношении сахароза должна явиться первым представителем этого полимерно-гомологического ряда глюкофруктозанов, у которых связь между глюкозным остатком и последующим остатком фруктозы такая же, как и у сахарозы, т. е. 1:2. Так как сахароза генетически связана с глюкофруктозанами, то этим, по-видимому, можно объяснить ту важную роль, какую играет сахароза при образовании и распаде фруктозанов.

Ульяновский сельскохозяйственный институт

Поступило  
28 X 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. Tanret, Bull. Soc. Chim., 9, 233 (1893). <sup>2</sup> H. Pringsheim, P. Ohlmeier, Ber., 65, 1242 (1932); 66, 1292 (1933). <sup>3</sup> G. Aspinall, R. Telfer, Chem. and Ind., 1953, 490. <sup>4</sup> H. Schlubach, H. Elsner, Ber., 62, 1493 (1929). <sup>5</sup> F. Micheel, F. P. Van De Kamp, Angew. Chem., 64, 607 (1952). <sup>6</sup> A. Palmer, Biochem. J., 48, 389 (1951). <sup>7</sup> H. Belval, A. Grandchamp-Chaudun, Bull. Soc. Chim. biol., 31, 30 (1940). <sup>8</sup> M. Srinivasan, I. S. Bhatia, Biochem. J., 55, 286 (1953); 56, 256 (1954). <sup>9</sup> H. Schlubach, H. Lendzian, Lieb. Ann., 532, 200 (1937). <sup>10</sup> H. Schlubach, H. Müller, Lieb. Ann., 578, 194 (1952). <sup>11</sup> T. W. Conti, Zs. Lebensmittel Untersuch., 96, 335 (1953). <sup>12</sup> R. Dedonde, C. R., 232, 1134 (1951). <sup>13</sup> H. Schlubach, H. Müller, Lieb. Ann., 577, 47 (1952). <sup>14</sup> R. Dedonde, C. Buvry, C. R., 231, 790 (1950). <sup>15</sup> E. Hirst et al., J. Chem. Soc., 1950, 1297. <sup>16</sup> С. М. Стрепков, ДАН, 124, № 6 (1958).

МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Н. СЛАДКОВ

О МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЗНАКАХ СПОР НАСТОЯЩИХ  
ПАПОРОТНИКОВ ПОДСЕМЕЙСТВА PTERIDEAE DIELS ФЛОРЫ СССР

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 6 X 1958)

Подсемейство Pterideae Diels представлено на территории СССР шестнадцатью видами восьми родов: Anogramma Link, Coniogramma Feé, Notholaena R. Br., Cheilanthes Sw., Cryptogramma R. Br., Adiantum L., Pteris L. и Pteridium Gled. Среди них есть как широко распространенные папоротники, так и встречающиеся редко (некоторые зарегистрированы лишь в нескольких пунктах). Экологические особенности различных видов различны; большинство — растения скал и каменистых местообитаний, причем среди них наряду с влаголюбивыми видами есть и засухоустойчивые, некоторые виды — папоротники травяного покрова лесов.

При спорово-пыльцевых анализах четвертичных отложений споры представителей этого подсемейства встречаются не часто и в небольшом числе, но возможность их определения даст ценные сведения для интерпретации результатов анализов. Кроме того, познание морфологии спор современных папоротников важно для изучения ископаемых спор из более древних отложений.

Споры для приготовления эталонных препаратов были взяты с гербарных экземпляров папоротников в гербариях ботанических учреждений Москвы, Ленинграда, Баку, Крыма и Сахалина\*. Эталонный материал подвергался ацетолизной и щелочной обработке.

Споры папоротников исследованных видов подсем. Pterideae развиваются в тетраэдрических тетрадах, распадающихся на четыре споры каждая. Дистальная сторона споры куполообразно-выпуклая, проксимальная сторона либо выпуклая (трехгранно-пирамидальная), либо почти плоская, у некоторых видов она нередко бывает вмятая. Измерялись споры в дистально-полярном, экваториальном и проксимально-полярном положении (соответственно размеры *A*, *B* и *B* — см. рис. 1, VII—X). Наиболее крупные споры обнаружены у *Cryptogramma acrostichoides* (*A* и *B* — от 44 до 77  $\mu$ , *B* — от 35 до 67  $\mu$  после ацетолизной обработки), наиболее мелкие — у *Pteridium aquilinum* (*A* и *B* — от 25 до 40  $\mu$ , *B* — от 22 до 32  $\mu$ ). Очертания спор в полярных положениях могут быть округлые, треугольно-округлые, округло-треугольные, неправильно треугольно-округлые; споры треугольно-округлых и неправильно треугольно-округлых очертаний могут быть лопастными или не лопастными, а лопасти угловатыми или не угловатыми (рис. 1, I—VIII). У некоторых видов наряду с нормально развитыми спорами встречаются уплощенные (недоразвившиеся?) споры, сложенные вдоль полярной оси (рис. 1, XI, XII).

У спор настоящих папоротников имеются две оболочки, образованные протопластом споры: экзоспорий — образующаяся первой прочная, сохраняющаяся при фоссилизации споры оболочка, и эндоспорий — не сохраняющаяся у ископаемых спор оболочка, прилегающая к экзоспорию изнутри

\* Автор благодарит И. И. Карягина, Л. А. Привалову и А. И. Толмачева, приславших ему споры некоторых видов папоротников.



(при щелочной и ацетолитической обработке рецетных спор эндоспорий разрушается). Третья оболочка — периспорий, называвшаяся также эписпорием (<sup>2, 4, 8</sup>) — самая наружная оболочка, о наличии или отсутствии которой у тех или иных видов папоротников литературные данные разноречивы.

Основные специальные исследования, касающиеся развития споровых оболочек, в том числе и периспория, и наличия последнего у тех или иных

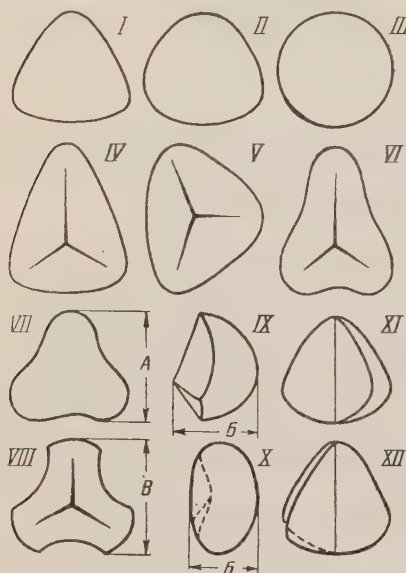


Рис. 1. Споры в различных положениях; схема. I—III и VII — дистально-полярное положение; IV—VI и VIII — проксимально-полярное положение; IX и X — экваториальное положение; XI и XII — споры, сложенные вдоль полярной оси. Очертания спор: I — треугольно-округлое, не лопащенное, II — округло-треугольное, III — округлое, IV и V — неправильно треугольно-округлое, не лопащенное, VI — неправильно треугольно-округлое, лопащенное, VII — треугольно-округлое, лопащенное, лопасти не угловатые, VIII — треугольно-округлое, лопащенное, лопасти угловатые

папоротникообразных, относятся к последней трети прошлого и началу нынешнего столетия. Критический обзор литературных сведений и оригинальный материал по этому вопросу приводит Ханниг (<sup>5, 6</sup>). Классифицируя споровые оболочки по их происхождению, Ханниг оставляет название периспорий лишь за оболочкой, которая в процессе развития споры отлагается поверх экзоспория периплазмодиумом спорангия (по Strasburger (<sup>10</sup>)), а термин эписпорий резервирует для обозначения наружной споровой оболочки грибов и водорослей, происходящей из эпиплазмодиума (эпиплазмы), биологически, но не гистологически равноценного периплазмодиуму высших растений, что было отмечено еще Чистяковым (<sup>2</sup>), заменившим термин эпиплазма термином псевдо-эпиплазма. Оболочку, происходящую из стенки специальной клетки (эписпорий типа *Angiopteris longifolia* (<sup>2</sup>)), Ханниг (<sup>5</sup>) считает внешним слоем экзоспория и называет *Speziallamelle*. В этой же работе автор (<sup>5</sup>) высказывает предположение, что папоротники, кроме экзоспория, вероятно, имеют и настоящий периспорий, и далее пишет, что «периспории как правило, не прирастают крепко к экзоспорию, а очень легко от последнего отделяются, в то время как прочие споровые оболочки, также и там, где должны

быть *Speziallamelle*, представляют собой совершенно единые оболочки». Во второй работе Ханниг (<sup>6</sup>) приводит в виде таблицы сведения о наличии периспория у представителей семейства настоящих папоротников, свидетельствующие, в частности, о том, что у видов подсем. *Pterideae* периспория нет (исключение — виды *Notholaena*). Остановившись на общем филогенетическом значении периспория, Ханниг (<sup>6</sup>) приходит к выводу, что присутствие периспория — это определенная ступень организации внутри папоротникообразных; на более низких ступенях (*Eusporangiales*) папоротникообразные еще не обладают периспорием, а на более высоких (*Lycopodiales*) — уже не обладают им.

Эти общие положения о присутствии периспория у определенных групп папоротникообразных вошли в современную птеридологическую литературу. Так, например, Бауэр (<sup>3</sup>) кратко излагает эти сведения, но фактам наличия или отсутствия периспория придает лишь относительное значение, подчеркивая различия у близких форм (*Blechnum* и *Woodwardia*, с одной стороны, и *Brainea* и *Doodia* — с другой).

Однако в последнее время опубликованы сведения, выходящие за рамки изложенных выше представлений, но соответствующие выводам некоторых старых работ (4). Так, Харрис (7) сравнивает споры видов *Blechnum* и *Doodia*, подвергая сомнению утверждение об отсутствии у последних периспория, и пишет, что распространение периспориев, возможно, более обычно, чем предполагал Бауэр. Что же касается подсем. *Pterideae*, то следует обратить внимание на опубликованные данные о спорах *Pteridium aquilinum*. Селлинг (9), указывая на возможность утраты спорами этого вида зернистых скульптурных образований, покрывающих поверхность свежих спор, отмечает, что это ставит под сомнение принадлежность скульптуры к экзоспорию. Седова (1) предполагает здесь присутствие периспория. Харрис (7) также отмечает, что наружный слой оболочки спор этого папоротника может быть утерян.

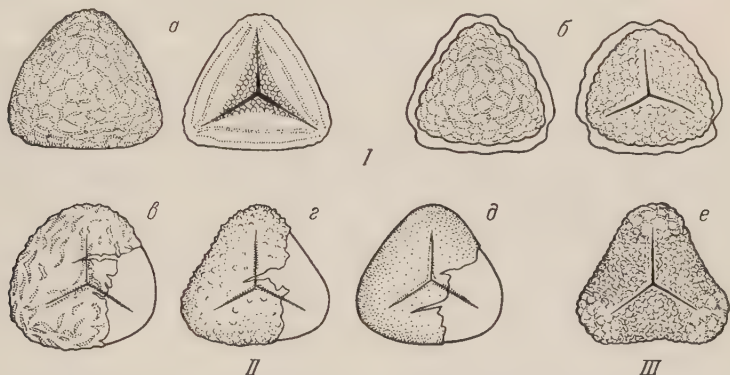


Рис. 2. Морфологические группы спор папоротников подсем. *Pterideae* Diels флоры СССР. Схема. Объяснения в тексте

Наши исследования показали, что споры видов флоры СССР, относящихся к подсем. *Pterideae* (за исключением лишь видов рода *Cryptogramma*), могут терять самую наружную оболочку либо целиком, либо фрагментарно. Ниже эти оболочки обозначаются как периспории, что в известной мере условно, так как специальных исследований происхождения этих оболочек у разных видов мы не производили, а сам по себе термин «периспорий», как уже упоминалось, характеризует происхождение споровой оболочки (10, 5). Результаты наших наблюдений совпадают в основном с выводами работы Фишера (4), которым, по нашему мнению, Ханниг (5, 6) не уделил достаточного внимания, и позволяют разделить споры исследованных видов на несколько групп по морфологическим признакам экзоспория и периспория.

Первая группа: экзоспорий со скульптурой, периспорий тонкой гладкой пленкой (выросты на нем крайне редки) равномерно покрывает все скульптурные образования (рис. 2, I); сюда относятся споры *Anogramma leptophylla* (рис. 2, I, а) и *Pteris cretica* (рис. 2, I, б); кроме того, споры этой группы отличаются наличием резкой экваториальной границы. Вторая группа: экзоспорий с гладкой поверхностью, периспорий складчатый, грубо- и тонкозернистый; сюда относятся споры *Notholaena Maranthae* и некоторых видов рода *Cheilanthes* (рис. 2, II, в), *Pteridium aquilinum* (рис. 2, II, г), *Coniogramma fraxinea* и видов *Adiantum* (рис. 2, II, д). Третья группа: экзоспорий со скульптурой, периспорий отсутствует — споры видов рода *Cryptogramma* (рис. 2, III).

Разделяя мнение о том, что без исследования происхождения и развития наружной споровой оболочки нельзя с уверенностью решить, о периспории ли в том или ином случае должна идти речь, отметим практическую необходимость иметь термин для обозначения наружной споровой оболочки, способной утрачиваться частично или полностью.

Некоторые из используемых ныне терминов (в том числе — периспорий) оставлены нам в наследство ботаниками, изучавшими общие закономерности



развития спор различных папоротникообразных на сравнительно немногочисленных объектах, делавшими первые шаги на пути использования онтогенеза и морфологии спор для систематики папоротникообразных. Возникновение и развитие метода спорово-пыльцевого анализа обусловило проведение сравнительноморфологических работ, так сказать, с иной точки зрения: назрела необходимость хотя бы приблизительного определения ископаемых спор из кайнозойских отложений и затем — перехода в некоторых случаях от искусственной (чисто морфографической) к естественной классификации спор из более древних осадочных пород. Изучением развития споровых оболочек эти исследования не подкреплялись. Число исследованных объектов возросло, накоплен большой описательный материал, выявлены морфологические признаки, не известные или не получившие широкой известности ранее, возникновение и развитие которых не исследовано. Поэтому прежняя терминология не всегда удовлетворительна, что можно видеть на примере термина периспорий. Если употреблять его в «классическом» смысле (<sup>10</sup>, <sup>5</sup>), т. е. лишь будучи убежденным в его происхождении из периплазмодиума, то при описании большого числа объектов придется воздержаться от его употребления. Еще более затруднено употребление термина *Speziallamelle*. Если принять к руководству приводимые Чистяковым (<sup>2</sup>) критерии (слабая связь с нижележащей оболочкой, отсутствие на последней каких-либо следов после отделения верхней оболочки), то самую наружную оболочку спор *Anogramma leptophylla* следует признать периспорием, но утверждение, что «у всех периспориев структура поверхности более или менее пенистая и неправильная» (<sup>5</sup>) не позволяет этого сделать. У нас нет оснований для утверждения, что эта оболочка спор *Anogramma* отложена периплазмодиумом, как нет оснований и для отрицания этого. Число подобных примеров легко можно умножить.

Поэтому, учитывая практическую необходимость применения определенного термина для обозначения наружной споровой оболочки, способной утрачиваться, и то, что термин периспорий (*perisporium*, *perinium*) уже вошел в литературу по сравнительной морфологии спор, целесообразно оставить его для обозначения всех оболочек подобного рода, даже если происхождение их не выяснено. Периспорий, происхождение которого из периплазмодиума бесспорно, может быть назван настоящим периспорием или эв-периспорием (*eu-perisporium*, *eu-perinium*), периспорий, обязанный своим происхождением «специальной оболочке» (*Speziallamelle*), можно обозначить как ложный периспорий или псевдо-периспорий (*pseudo-perisporium*, *pseudo-perinium*), Теоретически возможен и третий вариант: периспорий может быть образован отложением вещества периплазмодиума на неразрушившуюся «специальную оболочку» (*Speziallamelle*); однако напрашивающийся здесь термин «сложный периспорий» не может быть употреблен, так как уже был применен для названия периспория спор хвощей (<sup>5</sup>); здесь, пожалуй, лучше говорить о двойном периспории (*perinium binatum*)

Всесоюзный аэрогеологический трест  
Министерства геологии и охраны недр СССР

Поступило  
6 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Седова, Морфология спор класса Filicales — папоротниковых, в кн. Пыльцевой анализ, М., 1950. <sup>2</sup> И. Д. Чистяков, Изв. Имп. общ. любит. естествозн., антропол. и этногр., 9, ч. 2 (1871). <sup>3</sup> F. O. Bower, Primitive Land Plants also known as the Archegoniatae, London, 1935. <sup>4</sup> H. Fischer, Beiträge zur Morphologie der Farnsporen. Neunundsechzigster Jahres-Bericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur; Naturwiss. Abt.; Breslau, 1892. <sup>5</sup> E. Hannig, Flora oder Allgem. bot. Zt., Jena, 102 (1911). <sup>6</sup> E. Hannig, ibid., 103 (1911). <sup>7</sup> W. F. Harris, A Manual of the Spores of New Zealand Pteridophyta. Wellington. New Zealand, 1955. <sup>8</sup> T. Lagerberg, Ark. f. Bot., Stockholm, 6, № 5 (1907). <sup>9</sup> O. H. Selling, Studies in Hawaiian Pollen Statistics, Part I, The Spores of the Hawaiian Pteridophytes, Göteborg, Sweden, 1946. <sup>10</sup> E. Strasburger, Ueber den Bau und das Wachstum der Zellaute, Jena, 1882.



ЭМБРИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. А. ПОДДУБНАЯ-АРНОЛЬДИ

КУЛЬТУРА СЕМЯПОЧЕК НЕКОТОРЫХ ОРХИДЕЙ  
НА ИСКУССТВЕННОЙ ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 13 XI 1958)

За последнее время работы по культуре растительных тканей на искусственной питательной среде получают все больший и больший размах, что способствует развитию физиологического и экспериментального направлений в исследовании генеративных процессов. Рядом исследователей установлено, что различные генеративные структуры растений, а именно пыльники, завязи, семязачатки, эндосперм, зародыш в целом и различные его части, могут развиваться на искусственной среде (1-9). Однако работ такого направления пока еще недостаточно, и дальнейшие исследования в этой области необходимы. Особенно это касается культуры семязачатков на искусственной питательной среде. До сих пор по культуре семязачатков имеются только работы Н. Магешвари (1957) и Н. С. Р. Свами (6); первая культивировала семязачатки *Paraver somniferum*, второй — семязачатки садовых разновидностей *Citrus*. При этом Свами культивировал на искусственной среде не целые семязачатки, как это делала Магешвари, а лишь нуцеллярную ткань ее, из клеток которой у *Citrus* часто образуются добавочные зародыши. Свами наблюдал образование нуцеллярных зародышей и превращение их в проростки, культивируя нуцеллярную ткань семязачатков *Citrus* на питательной среде Уайта, с прибавлением кинетина и гидролизата козеина. Магешвари культивировала семязачатки *Paraver somniferum* на среде Нитша, содержащей кинетин, индолуксусную кислоту и витамины. В результате своих опытов Магешвари наблюдала у *Paraver somniferum* развитие зародыша от двухклеточной стадии до образования проростка, а также развитие эндосперма от нескольких свободных ядер до многоклеточной ткани.

Мы в своих опытах культивировали на искусственной питательной среде в стерильных условиях семязачатки *Dendrobium nobile*, *Calanthe Veitchii*, *Phalaenopsis Schilleriana* и *Cypripedium insigne*. У всех этих орхидей нам давалось наблюдать на искусственной питательной среде дальнейшее развитие семязачатков, но только в том случае, если имело место оплодотворение. Семязачатки на стадиях макроспорогенеза и развития зародышевого мешка в наших опытах не развивались дальше, хотя очень долго оставались вежими, не проявляя признаков дегенерации.

Особенно удачными получились у нас опыты по культуре на искусственной питательной среде семязачатков *Dendrobium nobile*, поэтому мы остановимся здесь на описании результатов, полученных по выращиванию семязачатков именно этой орхидеи.

Через 3—3,5 мес. после опыления отрезки плаценты с семязачатками мы помещали в пробирки со средой Кнудсона С и оставляли их в боксе при температуре 20—25°. В момент посева семязачатков *Dendrobium nobile* на искусственную питательную среду мы обнаружили в них оплодотворенные, но еще не разделившиеся яйцеклетки. Через 1—1,5 мес. после посева семязачатков *Dendrobium nobile* на искусственную питательную среду мы обнаружили в них разные фазы эмбриогенеза — начиная от первого деления зиготы до

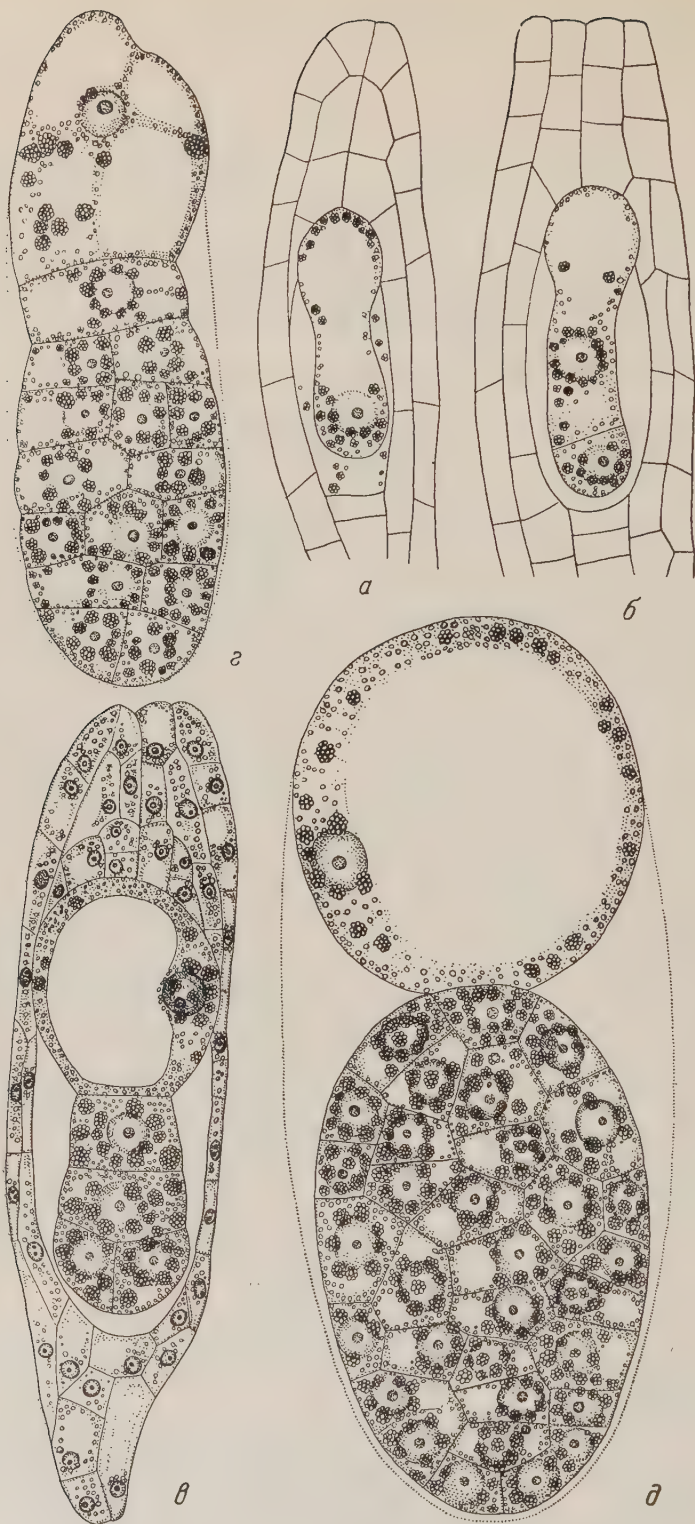


Рис. 1

образования многоклеточного зародыша. Однако развития проростков в этих опытах нам не удалось наблюдать. Культивируя семянки, взятые через 4 мес. после опыления, с зародышами на разных фазах развития (от двух- до многоклеточных), мы наблюдали не только дальнейшее развитие зародышей, но и образование проростков.

В естественных условиях плоды и семена *Dendrobium nobile* созревают через 1 год после опыления. В это время плоды растрескиваются и семена высыплются из них. Однако, как показали наши опыты, незрелые семена у того вида, как и у других орхидей, могут прорасти и образовывать нормально дифференцированные проростки. Нами было получено большое количество проростков *Dendrobium nobile* от посева незрелых семян, через 4 и 8 мес. после опыления, причем многие проростки выглядели нормально.

Сравнение развития и строения зародыша, начиная с первого деления зиготы при культуре семян на искусственной питательной среде и в естественных условиях, при развитии их на материнском растении, показывает, что в первом случае все клетки и их включения значительно крупнее, чем во втором и что строение зародыша, росшего на искусственной питательной среде, с момента первого деления зиготы несколько отличается от такового, выросшего в естественных условиях. Особенно это касается пластиид и подвеска зародыша, что хорошо видно на примере *Dendrobium nobile* у которых пластииды в клетках зародышей, образовавшихся на искусственной питательной среде, более крупные и, как правило, соединены по нескольку и даже по многу вместе, образуя крупные агрегаты. В то время как обычно у зародыша *Dendrobium nobile* образуется мощно развитый ветвистый подвесочный гаусторий, — в условиях культуры оплодотворенных семян на искусственной питательной среде подвесочный гаусторий у *Dendrobium nobile* не ветвится и является пузыревидным. Кроме того, в этих условиях кожура семени не развивается.

На рис. 1\* показан эмбриогенез у *D. nobile*

при культуре семян на искусственной питательной среде: а — зародышевый мешок с зиготой, б — зародышевый мешок с двухклеточным зародышем, в — семяпочка с 5-клеточным зародышем, г, д — зародышевые мешки с многоклеточными зародышами; в плазме клеток покровов, зародыша и зародышевого мешка видны пластииды, которые часто соединяются более или менее крупные агрегаты (на рис. 1 а и б, кроме зародышевого мешка с зародышем, изображены клетки внутреннего покрова семяпочки). На рис. 2 представлен эмбриогенез у *D. nobile* при развитии семян на материнском растении (а — зародышевый мешок с зиготой, б — зрелый зародыш с подвесочным гаусторием).

Строение проростков, образовавшихся из незрелых семян, мы не исследовали пока достаточно подробно, поэтому не приводим здесь описания их сравнения с проростками, развивающимися в естественных условиях.

Наши опыты по культуре семян орхидей показывают, что зародыши

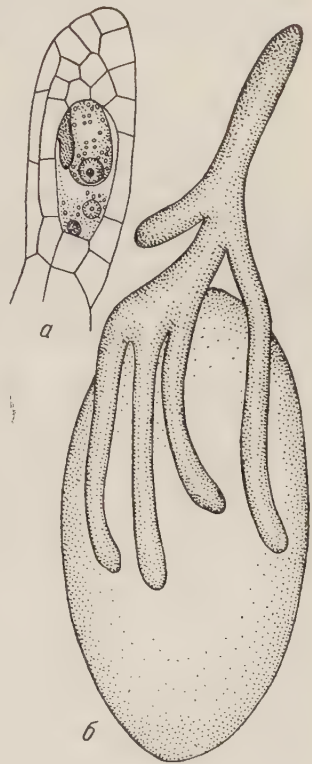


Рис. 2

\* Все рисунки, кроме 2б, сделаны с тотальных препаратов на живом материале; (700×) рис. 2б сделан с препарата после реакции на клетчатку, так как при этом подвесочный гаусторий, отвечая на реакцию положительно, хорошо выявляется (700×).



орхидей можно выращивать в условиях культуры, начиная с самых ранних фаз развития (с момента первого деления зиготы, до образования многоклеточного зародыша), путем посева на искусственную питательную среду семяпочек с оплодотворенными яйцеклетками и с зародышами на разных фазах развития. Это позволяет экспериментально, на живом материале исследовать у орхидных разные, в том числе и самые ранние этапы эмбриогенеза и сравнивать его течение в естественных и искусственных условиях, что будет способствовать изучению физиологии зародыша. Возможность получения у орхидей проростков из незрелых семян значительно облегчит работу по гибридизации, так как позволяет сократить время ожидания срока созревания семян. Это важно потому, что у многих орхидей, в том числе и у *Dendrobium nobile*, он растянут на значительный период времени (на один год и более).

Главный ботанический сад  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. P. Nitsh, Am. J. Bot., 38, 566 (1951). <sup>2</sup> N. Maheshwari, Science, 127, № 3294, 342 (1958). <sup>3</sup> N. Maheshwari, Zal. Manohar, Nature, 181, 6 (1958). <sup>4</sup> P. Maheshwari, An Introduction to the Embryology of Angiosperms, N. Y. 1950. <sup>5</sup> R. C. Sachar, B. Baldev, Science, 27, 104 (1958). <sup>6</sup> Swamy N. Ranga, Experientia, 14, 3, III (1958). <sup>7</sup> J. K. Vasil, Science, 126, № 3286, p. 124 (1957). <sup>8</sup> P. R. White, A Handbook of Plant Tissue Culture, 1953. <sup>9</sup> P. R. White, Cultivation of Animal and Plant Cells, London, 1954.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. В. БАРИНОВ

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ СКОРОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ  $P^{32}$  И  $Ca^{45}$   
И ИХ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТЕНИИ ПРИ ВНЕКОРНЕВОЙ  
ПОДКОРМКЕ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 14 XI 1958)

Для определения сравнительной скорости поступления  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  через листья было применено дважды меченое соединение  $Ca^{45} (H_2P^{32}O_4)_2$ . Исходя из формулы этого фосфата допускалось, что если отношение поступивших в растение  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  будет равным 2, то фосфат, очевидно, поступает в молекулярной форме. Если же отношение  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  не будет равно 2, а особенно если оно будет меньше 2, то можно с большим основанием допустить, что фосфат поступает в виде ионов.

Для опытов были взяты растения томата сорта «Лучший из всех» в фазе бутонизация — начало цветения. Растения выращивались в вазонах в условиях теплицы. Дважды меченый фосфат в концентрации 0,012 М (опыты №№ 1 и 2) и 0,006 М (опыты №№ 3 и 4) и общей удельной активностью ~15 мКи/мл наносился каплями по 0,02 мл на два листа верхнего яруса. Всего на растение наносилось 0,4 мл раствора соли. Через трое суток непоступившая соль смывалась с листьев, и растения орошались. Активность  $P^{32}$  определялась на счетчике АС-2, а суммарная активность  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  подсчитывалась на счетчике МСТ-17. Затем из суммарной активности вычиталась активность  $P^{32}$ , пересчитанная на счетчик МСТ-17. Разница равна активности  $Ca^{45}$ . Таким методом определялась активность  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  в наносимом на листья растворе и в различных частях растения, включая корни. Поступление  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  рассчитывалось на растение в процентах к наносимой дозе каждого изотопа. Отток изотопов равен общей активности растения без активности листьев, на которые наносились изотопы. Отток, характеризующий подвижность  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  в растении, рассчитан в процентах от общей активности растения по каждому изотопу. Всего было проведено 4 опыта в трехкратной повторности.

Таблица 1

Сравнительная скорость поступления  $P^{32}$  и  $Ca^{45}$  через листья и их подвижность в растениях

	Опыт № 1			Опыт № 2			Опыт № 3			Опыт № 4		
	$P^{32}$	$Ca^{45}$	$P^{32} : Ca^{45}$	$P^{32}$	$Ca^{45}$	$P^{32} : Ca^{45}$	$P^{32}$	$Ca^{45}$	$P^{32} : Ca^{45}$	$P^{32}$	$Ca^{45}$	$P^{32} : Ca^{45}$
Поступление	36,3	17,0	2,14	37,7	7,5	5,0	34,7	27,4	1,27	93,8	27,1	3,46
Отток	16,0	7,9	2,0	19,4	14,2	1,4	38,5	29,9	1,3	9,7	7,7	1,3

Полученные данные (табл. 1) показывают, что отношение поступивших в растение  $P^{32} : Ca^{45}$  в опыте № 1 близко к 2, но в опытах №№ 2 и 4 — на-

много больше 2. Однако опыты №№ 2 и 4 еще не являются доказательством ионного поступления фосфата, так как слабое поступление  $\text{Ca}^{45}$  в этих опытах можно объяснить весьма малой растворимостью и диссоциацией  $\text{Ca}^{45}\text{H}_2\text{P}^{32}\text{O}_4$ , образующегося в результате гидролиза  $\text{Ca}^{45}(\text{H}_2\text{P}^{32}\text{O}_4)_2$ . Более убедительным доказательством ионного поступления фосфата является опыт № 3, где отношение  $\text{P}^{32}$  и  $\text{Ca}^{45}$  меньше 2, что свидетельствует о преимущественном поглощении катиона  $\text{Ca}^{45}$  или, возможно, катиона  $\text{Ca}^{45}\text{H}_2\text{P}^{32}\text{O}_4$ .

По-видимому, поступление солей при внекорневой подкормке может происходить как в ионной, так и в молекулярной форме.

Переходя к вопросу о передвижении  $\text{P}^{32}$  и  $\text{Ca}^{45}$  в растении, необходимо отметить общепринятое мнение, что кальций является неподвижным элементом (<sup>2, 4, 6, 7</sup>). Тем не менее все больше накапливается фактического материала, где отмечается подвижность кальция (<sup>1, 3, 5</sup>). Фосфор относится к числу высокоподвижных элементов в растении (<sup>7</sup>). Однако в некоторых условиях и фосфор ведет себя как слабо подвижный элемент (<sup>8</sup>). Очевидно, подвижность  $\text{P}^{32}$  или  $\text{Ca}^{45}$  в растении является относительной и определяется физиологическим состоянием растения или его отдельной части, органами.

В связи с отмеченными в наших опытах особенностями поведения  $\text{P}^{32}$  и  $\text{Ca}^{45}$  в растении подвижность одного изотопа выражалась относительно подвижности другого. Оказалось, что подвижность  $\text{Ca}^{45}$  лишь в 1,3—2,0 раза меньше подвижности  $\text{P}^{32}$  (табл. 1). Наибольшая величина оттока  $\text{Ca}^{45}$  в растении совпадает с наибольшим оттоком  $\text{P}^{32}$  (опыт № 3). При слабом оттоке  $\text{Ca}^{45}$  имеет место и слабый отток  $\text{P}^{32}$  (опыт № 4). Кальций, как и фосфор передвигается как в восходящем, так и нисходящем направлениях, включая корни. В восходящем токе передвигается 40,0—54,0%  $\text{P}^{32}$  и 29,0—40,0%  $\text{Ca}^{45}$ , а в нисходящем токе соответственно 60,0—46,0%  $\text{P}^{32}$  и 71,0—60,0%  $\text{Ca}^{45}$  от количества фосфора и кальция, участвующих в пространственном круговороте.

В заключение выражаю искреннюю благодарность проф. Е. И. Ратнеру за руководство и весьма ценные советы при выполнении настоящей работы.

Биологический институт  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
11 XI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Абу т а л ы б о в, Физиол. раст., 3, в. 4 (1956). <sup>2</sup> О. Биддалф, Исследование минерального питания растений при помощи изотопов, М., 1957. <sup>3</sup> Н. П. Красинский, Г. В. Баринов, В. Е. Киселев, О. К. Севрова, Тр. научно-техн. конфер. по применению радиоактивн. и стабилн. изотопов в народн. хоз. и науке, Физиолог. растений, агрохимия, почвоведение, М., 1958. <sup>4</sup> А. В. Петербургский, Н. К. Сидорова, ДАН, 105, № 5 (1955). <sup>5</sup> Е. И. Ратнер, Минеральное питание растений и поглощательная способность почвы, М.—Л., 1950. <sup>6</sup> Д. А. Сабинин, Физиологическая основа питания растений, М., 1955. <sup>7</sup> М. Висовас, S. Wittwez, Plant Physiol., 32, № 5, 428 (1957). <sup>8</sup> Н. Коонтз, О. Биддлф, Plant Physiol., 32, № 5, 463 (1957).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Г. В. ЕЛЯКОВА

**РАЗВИТИЕ КОРЫ БОЛЬШИХ ПОЛУШАРИЙ У МОРСКОЙ СВИНКИ  
В УСЛОВИЯХ ГИПОТИРЕОЗА**

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 3 XI 1958)

Известна существенная роль эндокринных желез, в особенности гормонов щитовидной железы, в морфогенетических процессах. В связи с полученными за последние годы доказательствами важной роли тиреоидного гормона в процессах зародышевого развития высших позвоночных (<sup>1-3</sup>) большой интерес представляет исследование влияния щитовидной железы на развитие нервной системы, в частности ее высших отделов.

Работы, посвященные вопросу о нарушениях физиологии нервной системы, высшей нервной деятельности у животных и человека, связанных с ненормальной функцией щитовидной железы, достаточно многочисленны. Суммируя их данные, можно отметить, что недостаточная функция щитовидной железы (кретинизм, микседема, экспериментальный гипотиреоз) приводит к понижению возбудимости нервных клеток, вследствие чего происходит изменение безусловно- и условнорефлекторной деятельности в сторону преобладания тормозных процессов; при гипертиреозах наблюдается, как правило, обратная картина.

Однако морфологическая сторона этого вопроса осталась в литературе почти не освещенной. Здесь можно упомянуть лишь о нескольких сообщениях (<sup>4-12</sup>).

Для настоящей работы наибольший интерес представляют данные Ирса и соотр. (<sup>8-11</sup>), полученные на гипотиреоидных крысах. Авторы отмечают изменение конфигурации головного мозга, задержку миэлинизации белого вещества, меньшие размеры пирамид, увеличение количества клеток на единицу площади в V слое и ряд других изменений в исследованных областях коры больших полушарий.

Настоящая работа ставила целью исследование развития двигательной области коры больших полушарий у морских свинок, которое у нормальных животных довольно подробно описано (<sup>13-15</sup>), в условиях гипотиреоза, вызванного введением метилтиоурацила беременным самкам с пищей (100—200 мг в сутки на одну свинку ежедневно), начиная со дня покрытия или несколько раньше, родившимся детенышам. Морская свинка — представитель зрелорождающихся животных с активно функционирующей уже во второй половине внутриутробного развития щитовидной железой (<sup>17</sup>). Исследовались зародки в возрасте 33, 44 и 52 дней, новорожденные морские свинки и детеныши в возрасте 5, 30 и 45 дней. Животные забивались путем воздушной эмболии. Фиксировались головной мозг и щитовидные железы. Фиксация — жидкость Ценкера и 10% нейтральный формалин. Окраска — тионин, азизоловый фиолетовый, гематоксилин Рего, азан по Гейденгайну. Производился подсчет числа клеток в V слое коры на единицу площади среза, равную 0,1835 мм<sup>2</sup> при увеличении 10×40. Полученные результаты статистически обработаны.

У всех исследованных животных введением метилтиоурацила был вызван сильно выраженный зубный эффект, выражающийся в гиперплазии и гипертрофии щитовидной железы (<sup>16</sup>), что является показателем гипотиреоидного состояния организма.

Эмбрион 33 дней. К этому времени, щитовидная железа достигает высокого уровня дифференцировки и является физиологически активной (17).

Кора больших полушарий у контрольных и подопытных эмбрионов очень узкая (составляет немногим больше половины толщины всей стенки полушария) и состоит из четырех слоев: молекулярного с небольшим количеством ядер и трех субмолекулярных. В верхнем из последних ядра располагаются наиболее плотно, местами образуя хорошо видные вертикальные столбики. Средний слой более рыхлый, нижний — с самым рыхлым расположением элементов. Клетки всех слоев недифференцированы. Ядра мелкие, плотные с большим количеством хроматина и несколькими ядрышками, из которых одно, часто центрально расположенное, наиболее крупное. По форме и размерам ядра нервных клеток неотличимы от ядер глиальных элементов, поэтому подсчет числа клеток на этой стадии не производился. Цитоплазма выявляется только в апикальных частях клеток. В верхней части среднего слоя и в нижней части верхнего располагаются самые крупные и наиболее дифференцированные элементы коры — будущие большие пирамиды V слоя: их ядра по размерам превосходят все остальные; цитоплазма больше и она более базофильна, чем в других клетках. У многих из них уже виден верхушечный дендрит.

Под корой располагается широкий светлый промежуточный слой с многочисленными темными ядрами мигрирующих нейробластов. Материнский слой также широк; в нем видны многочисленные митозы.

Эмбрион 44 дней. Кора занимает уже более  $\frac{2}{3}$  ширины стенки полушария и состоит из пяти слоев, как и у взрослого животного: I, II, III, IV, V, VI, причем III и IV отграничить друг от друга не удастся.

Клетки более дифференцированы, чем у эмбриона 33 дней. Ядра во всех слоях светлые, пузуревидные, с несколькими ядрышками. Они уже замечательно отличаются от ядер глии. Вокруг ядер во всех слоях значительно больше цитоплазмы, базофилия ее также сильно увеличилась. Хорошо видны отростки клеток. На фоне коры резко выделяется светлый V слой, состоящий из больших пирамид, имеющих округлые ядра, по величине значительно превосходящие ядра всех других клеток. В больших пирамидах хорошо виден толстый верхушечный дендрит с широким основанием, содержащим тонкие глыбки тигроида, и базальные отростки. Кое-где видны надядерные базофильные колпачки. Цитоплазма больших пирамид проявляет сильную базофилию.

VI слой обнаруживает радиальность в расположении элементов, она особенно отчетлива в коре подопытных эмбрионов. Никаких различий в строении коры между контролем и опытом наблюдать не удалось.

Эмбрион 52 дней. Те же пять слоев. По сравнению с предыдущим сроком наблюдается увеличение ширины коры в целом и всех ее слоев, уменьшение плотности расположения клеток, увеличение размеров и дальнейшая дифференцировка клеток.

Во всех слоях значительно увеличилось количество цитоплазмы вокруг ядер. Хорошо видны отростки клеток и глыбки тигроида. Тигроид на этой стадии выявляется и в базальных частях больших пирамид V слоя.

Небольшим различием в строении коры подопытных и контрольных эмбрионов является менее отчетливая слоистость коры и более резкая радиальность VI слоя в опыте.

Новорожденные. К рождению кора в основном сформирован. Клетки хорошо дифференцированы и имеют дефинитивную форму. Глыбки Ниссля выявляются во всех клетках в их базальных и апикальных участках. Апикальные глыбки тигроида больших пирамид V слоя имеют вид тонких спикул, лежащих параллельно поверхности клетки, и часто — колпачков над ядром. В базальных частях клеток они неправильной формы.

Так же как и в ранее исследованном возрасте, в опыте отмечается более отчетливая столбчатость расположения клеток в VI слое коры.

В последующие рассмотренные периоды постэмбриональной жизни морской свинки происходит рост коры и ее слоев в ширину за счет увеличения объема межклеточных структур (что сопровождается уменьшением плотности расположения клеток) и, возможно, отчасти за счет размножения самих нервных клеток, о чем, по-видимому, могут свидетельствовать двуядерные или даже трехъядерные или попарно сближенные клетки, изредка встречающиеся на срезах.

Таким образом, развитие коры у морской свинки в норме и в условиях гипотиреоза идет по общему плану: постепенное развитие пятислойного строения, утрата радиального расположения клеток, увеличение размеров клеток и изменение их формы до дефинитивных, увеличение количества ригроида в цитоплазме, уменьшение плотности расположения клеток.

Существенных различий в стратификации коры, строении и размерах клеток между контрольными и подопытными животными наблюдать не удалось при использовании указанных выше методик. Следует также сказать, что никаких различий ни в конфигурации и размерах головного мозга, ни в весе тела эмбрионов и детенышей, ни в общем поведении взрослых и молодых свинок не было отмечено.

Что касается количества клеток V слоя коры на единицу площади среза, то оно во всех случаях, начиная с 44-дневного эмбрионального возраста, в контроле выше, чем в опыте (см. табл. 1), причем разница статистически достоверна.

Поскольку размеры больших полушарий головного мозга одинаковы у контрольных и подопытных животных, можно, по-видимому, считать, что в условиях гипофункции щитовидной железы у морских свинок меньшее количество нейробластов дифференцируется в нервные клетки коры.

Взрослая морская свинка — гипотиреозное животное. Хотя зародыши обладают очень активной щитовидной железой, способной ответить сильнейшей гиперплазией на действие веществ, угнетающих ее функцию, они также мало чувствительны к недостатку тиреоидного гормона (<sup>3</sup>, <sup>18</sup>, <sup>19</sup>). Возможно, указанная видовая особенность морских свинок не позволила получить у них явно выраженных морфологических изменений коры в условиях опыта.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
30 X 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Grossowicz, Proc. Soc. exp. Biol. and Med., 63, 151 (1946). <sup>2</sup> М. Г. Закс, М. А. Замкова, Физиол. журн., 33, 4, 449 (1947). <sup>3</sup> М. С. Мицкевич, Железы внутренней секреции в зародышевом развитии птиц и млекопитающих, М., 1957. <sup>4</sup> С. И. Гольдберг, Русск. арх. патол., клин. мед. и бактериол., 1 (1897). <sup>5</sup> В. Hechst, Zs. ges. Neur. u. Psych., 141, 718 (1932). <sup>6</sup> В. Hechst, Beitr. path. Anat., 98, 163 (1936). <sup>7</sup> F. Lotmar, Zs. ges. Neur. u. Psych., 146, 1 (1933). <sup>8</sup> J. Eayrs, S. Taylor, J. Anat., 85, № 4, 350 (1951). <sup>9</sup> J. Eayrs, Nature, 172, 403 (1953). <sup>10</sup> J. Eayrs, G. Horn, Anat. Rec., 121, 53 (1955). <sup>11</sup> G. Horn, Anat. Rec., 121, № 1, 63 (1955). <sup>12</sup> А. Е. Рабкина, Пробл. эндокринол. и гормонотерап., 1, № 6, 6 (1955). <sup>13</sup> V. Peters, L. Flexner, Am. J. Anat., 86, № 1, 133 (1950). <sup>14</sup> A. LaVelle, J. Comp. Neur., 94, № 3, 453 (1951). <sup>15</sup> И. И. Гутнер, Бюлл. эксп. биол. и мед., 21, в. 3, 52 (1946). <sup>16</sup> К. З. Кан, Бюлл. эксп. биол. и мед., 27, в. 1, 64 (1949). <sup>17</sup> М. С. Мицкевич, ДАН, 60, № 2, 325 (1948). <sup>18</sup> E. Humberg, J. Endocrinol., 8, № 3, 229 (1952). <sup>19</sup> R. Webster, Anat. Rec., 103, 517 (1949).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

Г. М. ЛИТВЕР и Н. Н. ДАМПЕЛЬ

**К ВОПРОСУ О ВОССТАНОВЛЕНИИ ЦЕЛЫХ МУСКУЛОВ  
ИЗ ПЕРЕСАЖЕННОЙ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ  
ПРИ ИХ ТОТАЛЬНОМ УДАЛЕНИИ У КРЫСЫ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 5 VIII 1958)

Задачей данного исследования было проследить судьбу измельченной мышечной ткани при помещении ее в ложе удаленного икроножного мускула у крысы и пути восстановления этой мышцы после ее тотального удаления. Феномен восстановления *m. gastrocnemius* впервые был описан А. Н. Студитским. Согласно его данным, регенерация мускула происходит за счет «живого вещества», которое высвобождается из измельченной мышечной ткани. «Единственным источником развития» (мышцы), «в данном случае может быть и действительно является внеклеточное живое вещество» <sup>(1)</sup> Из этого живого вещества затем возникают миобласты, которые и воспроизводят мышцу. Клика и Доскочил <sup>(2)</sup> не смогли подтвердить данных А. Н. Студитского о роли измельченной мышечной ткани при восстановлении мускула и скептически относятся к вопросу о возникновении миобластов при регенерации мышечной ткани у крысы.

Наши эксперименты проводились на 180 самцах крыс весом в 180—200 г. Было поставлено 6 серий опытов, на четырех из которых мы остановимся здесь. I серия включала животных, у которых левая задняя конечность оперировалась согласно методике А. Н. Студитского <sup>(3)</sup>, т. е. «В результате операции на месте икроножной мышцы остаются ее проксимальный конец и измельченная мышечная ткань» <sup>(3)</sup>. В III серии опытов операция проводилась так же, как и в I серии, но без пересадки измельченной мышечной ткани.

IV серия включала животных, у которых проксимальные и дистальные концы *m. gastrocnemius* под контролем лупы тщательно ампутировались на уровне отхождения от них сухожилий (оставались только сухожилия удаленного мускула). В мышечное ложе помещали «мышечный фарш». V серия отличалась от IV тем, что в ложе удаленной мышцы не помещали «мышечный фарш».

Забой животных проводили в сроки от 10 минут до 145 суток. Срезы окрашивали разнообразно, обычными методами. Кроме того была использована прижизненная окраска трипановой синей и специальная — на фибрин.

В I серии опытов уже через 15 мин., 1, 6, 12 и 24 часа и на 2-е сутки видно, что в полости с измельченной мышечной тканью лежат сильно сокращенные, находящиеся в состоянии восковидного и зернистого некроза, фрагменты мышечной ткани с дегенерирующими ядрами и сглаженным миофибриллярным аппаратом. Во многих волокнах мышц, прикрывающих полость, развивается воспалительный отек и явления раздражения. Часть непосредственно поврежденных мышечных волокон, оставшихся после иссечения проксимальных отделов икроножного мускула, так же как и кусочки «мышечного фарша», претерпевают деструкцию. Макрофаги, проникая в

эти фрагменты, расплавляют и резорбируют их. Фагоциты в этих участках нередко имитируют ядра. Одновременно происходит образование грануляционной ткани. Фибробласты рыхлой соединительной ткани, окружающей полость удаленного мускула, и также адвентициальные клетки сосудов митотически делятся и дают фибробласты грануляций.

Параллельно происходит новообразование капиллярных и более крупных сосудов. Рассасывание «мышечного фарша» в полости происходит медленно и неравномерно. В одних участках полости на месте резорбированного «мышечного фарша» развивается грануляционная ткань, в других — остаются кусочки измельченных мышц и вокруг них образуется соединительнотканная капсула. Такие пестрые картины видны на 9, 11, 16-е сутки и часто в

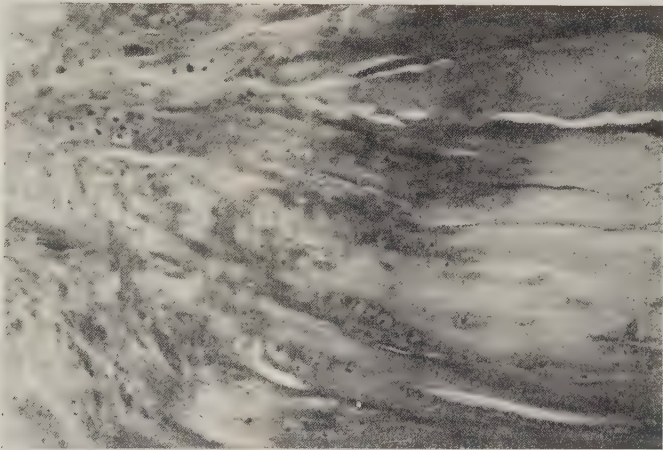


Рис. 1. I серия. 7-е сутки после операции. Вращение миосимпластов в грануляционную ткань от оставшихся поврежденных мышечных волокон. Фиксация центер-формолом, окраска «азур II-эозином. Ок. 7, об. 40×

более поздние сроки. Уже с начала 2-х суток в жизнеспособных участках терезанных мышечных волокон икроножного мускула, оставшихся после его иссечения, происходят морфологические изменения (процессы дифференцировки), приводящие к потере ими поперечнополосатых структур, фибриллярности и возникновению почковидных наплывов базофильной саркоплазмы с ядрами. От таких участков происходит образование мышечных почек с последующим их вытягиванием и превращением в миосимпласты, которые врастают в грануляционную ткань (рис. 1). Подобные картины видны и в более поздние сроки. Таким образом, первым источником восстановления удаленного мускула являются миосимпласты, отрастающие от жизнеспособных участков поврежденных мионов. В непосредственно не поврежденных, но раздраженных миомах мышечной ткани, оставшихся после иссечения икроножного мускула, разворачиваются процессы отщепления длинных базофильных миосимпластов, которые затем дают молодые мышечные волокна. Аналогичные процессы отщепления при регенерации скелетной мышечной ткани были описаны Т. М. Коваленко (4), В. С. Никитиным (5) и Т. В. Видик (6).

Следовательно, вторым источником регенерации удаленного мускула является отщепление миосимпластов от старых, непосредственно не поврежденных, но раздраженных мышечных волокон.

Тот факт, что восстановление икроножного мускула происходит за счет мышечной ткани, остающейся на концах сухожилий удаленного мускула, подтверждается анатомогистологическими наблюдениями у животных по-



следующей серий опытов. У животных III серии опытов, несмотря на то, что в ложе мускула не был помещен «фарш», мышца восстанавливалась\* (рис. 2), так как у этих животных оставались сухожилия с участками мышечной ткани. Что остаются проксимальные концы удаленной мышцы, указывает при описании своей методики и А. Н. Студитский. И, наоборот, если у животных тщательно ампутировалась мышца на уровне сухожилия без оставления участков мышечной ткани (IV и V серии), то, независимо от того, был ли помещен в ложе удаленного мускула «мышечный фарш» или нет, *m. gastrocnemius* не восстанавливался.

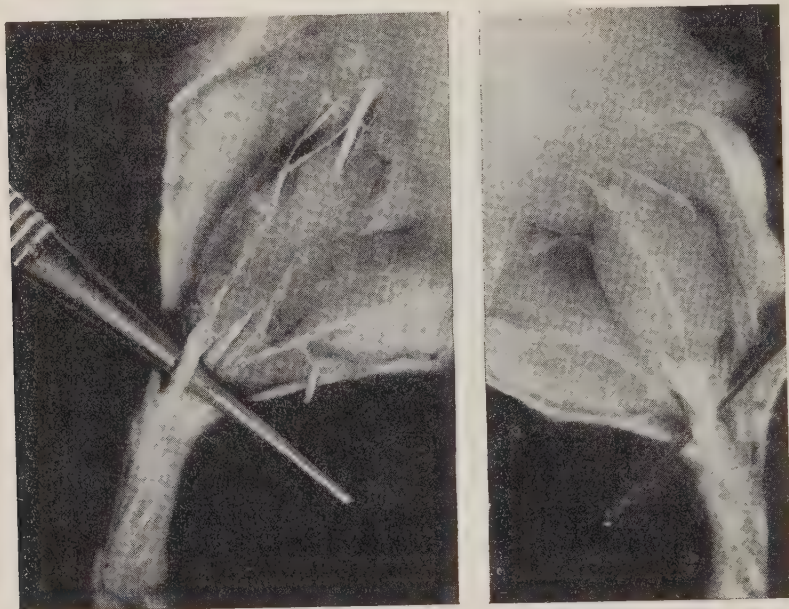


Рис. 2. III серия. 145-е сутки после операции. Восстановление левого икроножного мускула из оставшихся жизнеспособных участков перерезанных мышечных волокон

В свете наших фактов данные, полученные О. Н. Румянцевой<sup>(7)</sup> по восстановлению мышцы при полном ее удалении, могут быть объяснены недостаточно тщательным удалением остатков мышечной ткани и ранением окружающих мышц. Рост и реактивные изменения волокон пересаженной под кожу свинки измельченной мышечной ткани еще не говорят о ее способности к регенерации как органа<sup>(8)</sup>.

Из наших наблюдений следует, что:

1) Скелетные мышцы крысы (в частности икроножный мускул\*\*), в отличие от мышц большинства других изученных млекопитающих, обладают высокой степенью регенераторной способности, вплоть до способности к органной регенерации.

2) Измельченная мышечная ткань практически не принимает участия в восстановлении икроножного мускула.

3) Концепция о восстановлении мускула из пересаженной измельченной мышечной ткани путем высвобождения из нее «живого вещества» не соответствует объективной реальности, и потому так называемая новая клеточная теория не может быть аргументирована, как это часто делают ее сторонники.

\* Феномен восстановления наблюдается в том случае, если удаляется весь скакательный комплекс. При оставлении *m. plantaris* в большинстве случаев регенерации мускула не происходит.

\*\* Нами обнаружено, что и некоторые другие скелетные мышцы крысы способны к органному восстановлению.



ки, ссылкой на эксперименты с восстановлением мышц из измельченной мышечной ткани.

4) Предложение использовать измельченную мышечную ткань в практической хирургии еще преждевременно и требует дополнительных наблюдений.

Первый Ленинградский  
медицинский институт

Поступило  
5 VIII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Студитский, Журн. общ. биол., 14, № 3 (1953). <sup>2</sup> E. Klísa, M. Dosskosi. Českoslov. morphol., 4, 1, 10 (1956). <sup>3</sup> А. Н. Студитский. Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова, 11 (1954). <sup>4</sup> Т. М. Коваленко, Репаративные процессы в скелетной мышечной ткани млекопитающих в условиях гипогипертиреоидного состояния организма, Диссертация, 1-й Лен. мед. инст., 1953. <sup>5</sup> В. С. Никитин, Репаративная регенерация скелетной мышечной ткани млекопитающих в зависимости от характера повреждения. Диссертация, 1-й Лен. мед. инст., 1955. <sup>6</sup> Т. В. Видик, Арх. анат., гистол. и эмбриол., 3 (1957). <sup>7</sup> О. Н. Румянцева, ДАН, 96, № 4, 869 (1954). <sup>8</sup> О. Н. Румянцева, Стенограмма 6-го съезда анат., гистол. и эмбриол., 1958.

А. М. АЛЕКСАНЯН и Р. С. АРУТЮНЯН

## ВЛИЯНИЕ СИМПАТИЧЕСКОГО НЕРВА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГОЛОВНОГО МОЗГА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 7 X 1958)

Физиология симпатической нервной системы, возросший интерес к которой связан с вскрытием все новых и новых сторон ее деятельности, в последнее время стала предметом особого внимания в связи с успехами, достигнутыми при изучении роли и значения ретикулярной формации в деятельности центральной нервной системы (<sup>1,2</sup>).

Ряд исследователей показали наличие тесной связи между тонусом симпатической нервной системы и активностью ретикулярной формации, а также наличие в последней адренергической структуры, чувствительной к адреналину и способной приходить в деятельное состояние от малейших доз введенного в кровь адреналина (<sup>3-6</sup>).

В связи с этими данными естественно возникает вопрос, в каких взаимоотношениях находятся симпатическая нервная система и ретикулярная формация. В указанных выше работах было показано, что прессорецептивные рефлексы, осуществляющиеся через симпатическую нервную систему, изменяют электрическую активность коры мозга. При этом путем перерезок ствола мозга на различных уровнях было установлено, что эти рефлекторные изменения электрической деятельности коры мозга осуществляются через посредство ретикулярной формации среднего мозга.

К аналогичным выводам привели также исследования, в которых изучалось влияние раздражения чревного нерва и введения в кровь адреналина: появление адреналина (естественного или искусственно введенного) в крови не оказывало влияния на электрическую деятельность коры мозга, если предварительная перерезка ствола мозга отделяла активирующую систему среднего мозга от полушарий.

Несколько особняком стоят наблюдения Карамяна (<sup>7</sup>) и Соллертинской (<sup>8</sup>), изучавших влияние экстирпации верхних шейных симпатических узлов и подкожного введения адреналина на ЭЭГ кроликов. Они наблюдали после удаления симпатических ганглиев резкое снижение амплитуды ЭЭГ, а также полное исчезновение реакции угнетения ЭЭГ в ответ на действие экстероцептивных раздражителей. При введении адреналина, вместо описанной в литературе (<sup>3-5</sup>) активации ЭЭГ, проявляющейся в подавлении амплитуды электрических колебаний, Карамян и Соллертинская, наоборот, наблюдали резкое увеличение амплитуды ЭЭГ спустя 10 мин. и более после подкожного введения адреналина.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния раздражения шейного симпатического нерва, экстирпации верхних шейных симпатических ганглиев и введения в кровь адреналина на электрическую активность ретикулярной формации среднего мозга, таламуса и коры мозга.

Опыты ставились на кроликах, которым в мозг вживлялись электроды по ранее описанному способу (<sup>9</sup>). Введение (биполярное с расстоянием между электродами 2—3 мм) производилось от таламуса, области ретикулярной формации среднего мозга и участков коры, расположенных над ними (соответственно конструкции электродов). В таламус и ретикулярную формацию электроды вводились по расчетам, аналогично тому, как это описано в литературе (<sup>10</sup>). Острые опыты проводились частью без наркоза, частью с уретановым наркозом (0,5 г/кг).

Раздражение шейного симпатического нерва, эффективность которого контролировалась путем наблюдения за расширением зрачка, вызывало



такую же, хотя и менее выраженную, диффузную активацию ЭЭГ, какая наблюдается при нанесении афферентных раздражений (рис. 1).

Исходя из существующих данных, можно думать, что активация ЭЭГ корковых участков является вторичным эффектом — следствием влияния ретикулярной формации, которая, как известно, способна вызвать диффузное изменение ЭЭГ. Однако наши опыты не исключают другого возможного

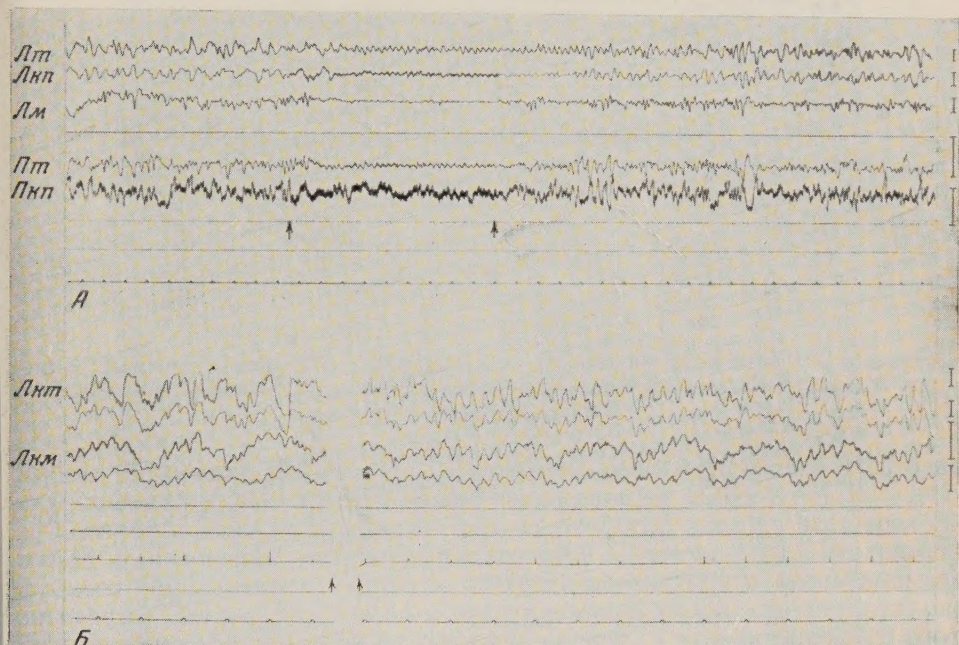


Рис. 1. Влияние раздражения шейного симпатического нерва на электрическую активность мозга. Момент раздражения указан стрелками. Время — в секундах. Отметка калибровки справа 200 мкВ. А — опыт на ненаркотизированном кролике; Б — опыт на кролике, наркотизированном уретаном (0,5 г/кг). На время раздражения движение лент приостановлено. т, м — отведения таламическое, мезенцефалическое и с коры парietальной (кт) и затылочной (км) зон, соответственно. Л и П — симметричные отведения с левого и правого, соответственно, полушарий

механизма действия симпатического нерва на ЭЭГ: наряду и параллельно с влиянием на ретикулярную формацию симпатический нерв оказывает диффузное активирующее влияние на электрическую деятельность всего головного мозга (включая и ретикулярную формацию).

Независимо от того, какой из механизмов будет установлен будущими исследованиями, несомненным остается тот факт, что симпатическая нервная система оказывает влияние на электрическую активность ретикулярной формации. Что касается характера влияния раздражения симпатического нерва на ЭЭГ, то, как уже отмечалось выше, по сравнению с эффектами, наблюдаемыми при афферентных раздражениях, его эффекты слабее выражены. Они чаще наблюдались при первых раздражениях, а повторные раздражения оставались без заметного влияния.

Все эти особенности эффектов раздражения симпатического нерва напоминают данные по его адаптационно-трофическому влиянию на скелетную мышцу и другие ткани и системы. Поэтому мы вправе заключить, что симпатическая нервная система оказывает на ретикулярную формацию адаптационно-трофическое влияние такого же характера, как было установлено Л. А. Орбели<sup>(11)</sup> и его сотрудниками<sup>(12-14)</sup>.

В другой серии опытов после предварительной записи в течение нескольких дней нормальной ЭЭГ мы производили одно- или двухстороннее удаление верхних шейных симпатических ганглиев, после чего продолжали си-



стематически наблюдать за изменениями ЭЭГ в течение 15 дней, а в отдельных опытах и больше. Опыты показали, что операция десимпатизации вносит изменения в электрическую активность как коры мозга, так и подкор-

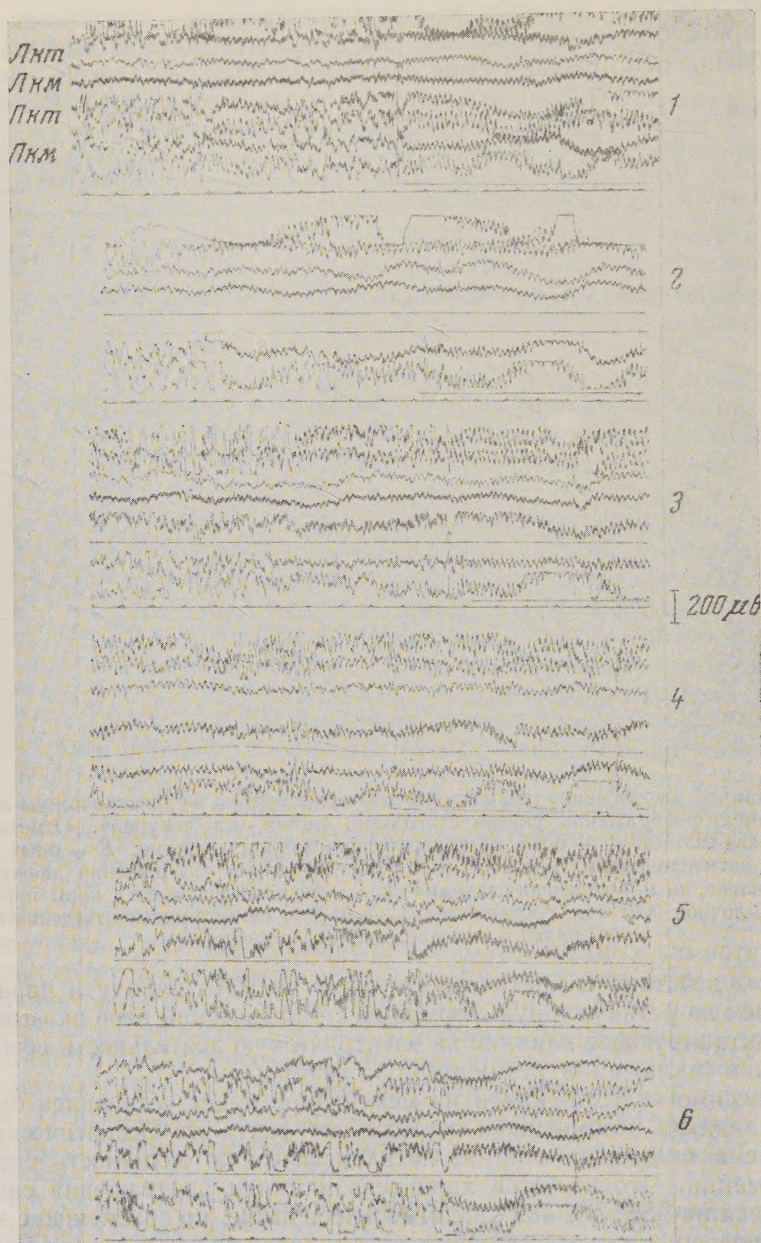


Рис. 2. Влияние экстирпации правого верхнего шейного симпатического узла на электрическую активность головного мозга. 1 — до операции; 2—6 — на 2, 4, 6, 11 и 15 день после операции, соответственно. Отведения везде аналогичны. Черта над отметкой времени — отметка звукового раздражителя. Обозначения те же, что и на рис. 1

ковых образований (рис. 2). Общая тенденция изменений ЭЭГ направлена в сторону увеличения количества медленных волн, часто также сопровождающееся увеличением их амплитуды, что, согласно существующим в электрофизиологии взглядам, должно быть связано с появлением разлитого торможения. Усиление тормозных процессов при десимпатизации головного



мозга, как известно, было найдено также теми исследователями, которые изучали деятельность головного мозга методом условных рефлексов (<sup>13,14</sup>).

В острых опытах изучалось также влияние введения адреналина на ЭЭГ. Адреналин (в количестве 10—15  $\gamma$ /кг) вводился в бедренную вену или сонную артерию. Введение адреналина, как правило, вызывало активацию ЭЭГ (рис. 3). Так же как и при раздражении шейного симпатического

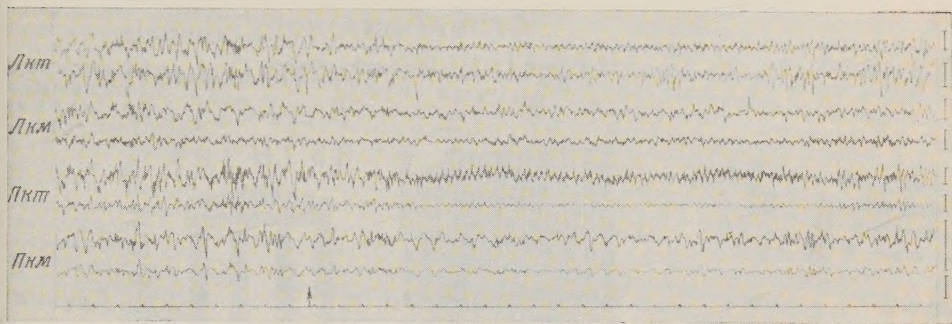


Рис. 3. Влияние внутривенного введения 20  $\gamma$  адреналина на электрическую активность головного мозга. Момент введения адреналина показан стрелкой. Обозначения те же, что и на рис. 1

нерва, активация ЭЭГ была достаточно хорошо выражена. Повторные инъекции часто не оказывали никакого влияния на ЭЭГ.

Суммируя наши наблюдения, следует отметить, что при всех трех способах исследования получены согласованные результаты. Раздражение шейного симпатического нерва и введение адреналина в кровь вызывают активацию ЭЭГ, в том числе и электрической активности ретикулярной формации и таламуса. Как показывают кривые, в условиях нашего способа отведения эта активация проявляется в исчезновении медленных волн и появлении более правильной ритмики колебаний потенциалов. При этом (почти без исключения) амплитуда колебаний уменьшалась. В соответствии с этими данными удаление симпатических ганглиев, наоборот, увеличивало количество медленных волн и их амплитуду.

Таким образом, наши данные не согласуются с наблюдениями Соллертинской и Карамяна в отношении изменений амплитуды ЭЭГ при десимпатизации. Они не совпадают также с указаниями этих авторов об исчезновении ЭЭГ реакции на экстероцептивные раздражения после экстирпации у кроликов симпатических ганглиев.

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
23 IX 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. W. Magoun, *Physiol. Rev.*, **30**, № 4, 459 (1950); *Brain Mechanisms and Consciousness*, Oxford, 1954.
- <sup>2</sup> G. Moruzzi, *Brain Mechanisms and Consciousness*, Oxford, 1954; *Журн. высш. нервн. деят.*, **7**, № 4, 479 (1957).
- <sup>3</sup> M. Bonvallet, P. Dell, G. Hiebel, *J. Physiol.*, **45**, 46 (1953); *Electroencephalogr. Clin. Neurophysiol.*, **6**, № 1, 119 (1954).
- <sup>4</sup> P. Dell, M. Bonvallet, A. Hugelin, *Electroencephalogr. Clin. Neurophysiol.*, **6**, № 4, 599 (1954).
- <sup>5</sup> A. B. Rothballe, *ibid.*, **8**, № 4, 603 (1956); *9*, № 3, 409 (1956).
- <sup>6</sup> H. Nakao, H. M. Ballin, E. Gellhorn, *ibid.*, **8**, № 3, 413 (1956).
- <sup>7</sup> А. И. Карамян, *Изв. АН АрмССР*, **10**, № 7, 27 (1957); *Физиол. журн. СССР*, **44**, № 4, 316 (1958).
- <sup>8</sup> Т. Н. Соллертинская, *ДАН*, **112**, № 1, 167 (1957).
- <sup>9</sup> А. М. Алексанян, *Физиол. журн. СССР*, **36**, № 3, 283 (1950).
- <sup>10</sup> F. Pinaldi, H. Himwich, *Arch. Neurol. and Psych.*, **73**, № 4, 387 (1955).
- <sup>11</sup> Л. А. Орбели, *Лекции по физиологии нервной системы*. М., 1938.
- <sup>12</sup> А. В. Тонких, *Русск. физиол. журн.*, **8**, 31 (1925); **10**, 85 (1927).
- <sup>13</sup> Э. А. Асратян, *Физиология центральной нервной системы*, М., 1953, стр. 58.
- <sup>14</sup> Б. В. Павлов, 17-е совещ. по проблемам высшей нервной деятельности, 1956.

